KONINKLIJKE AKADEMIE
VAN WETENSCHAPPEN
-:- TE AMSTERDAM -:-

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERINGEN DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

-:- VAN 31 MEI 1913 -:-
TOT 29 NOVEMBER 1913

DEEL XXII
(1STE GEDEELTE)

JOHANNES MÜLLER :—: AMSTERDAM
: DECEMBER 1913 :

INHOUD.





KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 31 Mei 1913.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren KAMERLINGH ONNES en VAN DER WAALS dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Missive van Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 26 April j.l., mededeelende dat Prof. G. A. F. MOLENGRAAFF den Minister bericht heeft, door het vervroegen van den datum van opening van het te Toronto te houden 12e internationaal geologen-congres, genoodzaakt te zijn terug te komen van zijne bereidverklaring om als gedelegeerde der Nederlandsche Regeering, buiten bezwaar van 's Rijks Schatkist, dit Congres bij te wonen. De Minister verzoekt daarom van de Afdeeling te mogen vernemen of haar andere Nederlandsche geleerden bekend zijn, bereid die vertegenwoordiging, buiten bezwaar van 's Rijks Schatkist, op zich te nemen.

Bij schrijven van 20 Mei j.l. werd den Minister bericht dat, ondanks de vele daartoe aangewende pogingen, het Bestuur der Afdeeling in de onmogelijkheid was andere Nederlandsche geleerden voor die vertegenwoordiging aan te wijzen, maar dat Prof. MOLENGRAAFF te kennen gegeven had alsnog als Regeeringsvertegenwoordiger bij dit congres te willen optreden, wanneer hem door de Regeering de reiskosten voor de heen- en terugreis werden vergoed, zoodat dus voorgesteld werd aan dit verlangen te voldoen.

Als antwoord hierop werd bij ministerieele missive van 24 Mei j.l. de mededeeling ontvangen, dat de Minister geen voldoende termen kon vinden om op het, namens Prof. MOLENGRAAFF, door de Afdeeling gedane voorstel in te gaan.

3°. Missive van denzelfden Minister dd. 21 Mei j.l. met bericht dat de benoemingen van den Heer ERNST COHEN te Utrecht, tot gewoon lid en van Mevrouw M. S. CURIE te Parijs, en van de Heeren C. GOLGI te Pavia en FR. R. HELMERT te Berlijn tot buitenlandsche leden der Akademie door H. M. de Koningin zijn bekrachtigd.

Beide missiven worden voor kennisgeving aangenomen.

4°. Schrijven van den Heer ERNST COHEN, Mevrouw M. S. CURIE en den Heer FR. R. HELMERT, waarin zij berichten dat zij de kennisgeving van hun benoeming, respectievelijk tot gewoon lid en tot buitenlandsche leden der Akademie hebben ontvangen en dank zeggen voor de hun verleende onderscheiding.

Voor kennisgeving aangenomen.

5°. Schrijven van den Correspondent der Afdeeling, Dr S. H. KOORDERS te Buitenzorg, met verzoek dat de Akademie hare adhaesie verleene aan de door hem opgerichte „Nederlandsch-Indische Vereeniging tot natuurbescherming", welker doel en streven wordt uiteengezet in eene bijgevoegde brochure van zijn hand.

De Voorzitter heeft dit schrijven met de brochure reeds gesteld in handen van de Heeren A. A. W. HUBRECHT en F. A. F. C. WENT, met verzoek de Afdeeling daaromtrent van advies te dienen.

6°. Schrijven namens het Uitvoerend Comité van het 12e internationaal geologen-congres to Toronto, waarin het zijn leedwezen betuigt dat de Heer G. A. F. MOLENGRAAFF verhinderd is gevolg te geven aan zijn voornemen de Akademie bij dat congres te vertegenwoordigen en thans verzoekt een plaatsvervanger aan te wijzen

Zal geantwoord worden dat de Akademie in de onmogelijkheid is een plaatsvervanger te zenden.

7°. Uitnoodiging namens het Uitvoerend Comité van het „2ième Congrès mondial des Associations internationales" om een vertegenwoordiger der Akademie te zenden naar dat Congres, dat te Brussel-Gent van 15—18 Juni a. s. zal bijeenkomen.

Mocht een der leden tot deze vertegenwoordiging bereid zijn, dan verzoekt de Voorzitter daarvan zoo spoedig mogelijk opgave.

8°. Schrijven van Prof. ARTHUR M. EDWARDS te Newark N. I., met verzoek in de werken der Akademie op te nemen zijn verhandeling, getiteld: „*Energenesis of Cryptogamia is the cause of the way they come*," waarvan hij het manuscript heeft gezonden aan den Heer WINKLER, om het door diens tusschenkomst aan de Akademie aan te bieden.

Het manuscript zal niet in de werken der Akademie gedrukt worden en is dus weer ter beschikking van den auteur gesteld.

9°. Schrijven van het rustend lid der Afdeeling, den Heer E. W. ROSENBERG, met bericht dat hij, wegens zijn vertrek naar München, waar hij zich metterwoon zal vestigen, moet bedanken als lid der Commissie van Toezicht op het Centraal Nederlandsch Instituut voor hersenonderzoek.

In deze vacature zal in de volgende vergadering voorzien worden.

De Voorzitter heet den Heer ERNST COHEN welkom, die als nieuw benoemd lid, voor het eerst een vergadering der Afdeeling bijwoont.

Physiologie. — De Heer ZWAARDEMAKER spreekt over: „*Geluidsversterking en geluidselectie door micro-telefoon-toestellen.*"

Van de oneindig vele geluidstrillingen, die lucht en bodem doorkruisen, worden alleen die gehoord, wier periodengetal valt tusschen 10 en bijna 22000 per sec. Juist in het midden dezer tonen ligt de „a d'orchestre". De stemtoon der musici blijft middentoon, zelfs wanneer ouderdom ons aan de uiterste einden van een halfoctaaf

heeft beroofd. Niet meer is dit het geval bij echt pathologische stoornissen. Dan vallen aan de bas- en aan de discantzijde in het algemeen ongelijk groote stukken weg.

Onder alle nut, dat de mensch van zijn hoorbare toonladder kan trekken, staat het gebruik als spraakgehoor bovenaan. Hiertegenover zijn de diensten, welke het gehoor bewijst voor onze veiligheid, tot technische doeleinden, als kunstgenot, van vergelijkender wijs geringe beteekenis. Welnu voor de belangrijkste van alle gehoorfuncties is in de toonladder geen gedeelte zoo gewichtig als een klein stuk vlak boven a d'orchestre, zich uitstrekkend van b_1 tot g_2 (Bezold). Breidt men het nog een weinig uit, dan heeft men de zone, waarnaar de telefonen van het stadsnet gestemd zijn, nl. a_1 tot e_3. Dit gedeelte der menschelijke toonladder moet in goeden staat zijn, wil het spraakgehoor behoorlijk verzekerd zijn.

Ik heb een groote vereenvoudiging in de onderzoekingen, welke mij in de laatste paar jaren bezighielden en die eenerzijds den klank der spraak in gebouwen, anderzijds het gebruik van hoortoestellen betroffen, kunnen brengen door mij tot de spraakzone a_1 tot e_3 te beperken. Voor dit begrensde gebied moet dan echter ook alles quantitatief en toon voor toon bekend zijn.

Een objectieve geluidsmeting kan onafhankelijk van resonance gelijkelijk voor alle toonshoogten en impulsen plaats hebben volgens de instelmethode van Lord Rayleigh. In 1881 aangegeven, werd zij in 1891 door W. König nader theoretisch uitgewerkt en in 1907 door Zernow praktisch toegepast.

De methode berust op de plaatsing van een zeer klein spiegeltje (rond, 3 mM. in doorsnee) schuin in de stroombaan van eenig geluid. Het is daarbij opgehangen aan een fijnen kwartsdraad en ontleent een vasten stand aan een er achter geplakt miniatuur-magneetje. Zoodra het geluid, in loopende golven of telkens herhaalde stooten, aan het spiegeltje voorbij stroomt, stelt dit laatste zich, evenals het strootje in de rivier, parallel aan het golfvlak, loodrecht op de stroomrichting. Het geschiedt met een kracht, die evenredig is aan de energie van het geluid en c.p. door de torsie van den draad en door de magnetische kracht gemeten wordt.

Uit de formules volgt, dat men om groote gevoeligheid te bereiken het spiegeltje zoo klein en zoo licht mogelijk moet nemen. Dan is mij gebleken, dat men het magneetje missen kan, wanneer men in plaats van den kwartsdraad een gepletten of plat geslagen wollastondraad neemt. [1]) Eindelijk verhoogt men de gevoeligheid nog in zeer

[1]) Zulk een draad 8 dik heeft Heraeus ons op aanvrage gezonden. Amanuensis Stellema vervaardigt intusschen door kloppen met een hamer uit ronde wolleston draden nog doelmatiger ophangdraden.

groote mate door het geluid met behulp van een korte buis, wier wijdte zich op zijn minst tot de lengte moet verhouden als 2 tot 5, naar den spiegel toe te leiden. De spiegel komt vlak voor de opening van de buis en men kiest de grootte van den eerste naar de wijdte van de laatste. De grootte nadere tot de wijdte, maar mag haar niet bereiken, opdat het geluid den spiegel werkelijk omvloeie. Het is allerminst de geluidsdruk, welke den spiegel stelt — de kracht van den geluidsdruk is daartoe te gering — maar het zijn de van weerskanten het spiegelvlak treffende golfslagen.

Het op dit oogenblik ter tafel gebracht instrument veroorlooft een resonance-vrije opstelling van het spiegeltje. Alleen de toevoerbuis voor het geluid zou een eigen toon kunnen hebben. Zij is 6 cM. lang en vingerwijd. In verband hiermee is de spiegel wat grooter genomen (5 mM.) en is alzoo iets van de gevoeligheid opgeofferd. Als open orgelpijp beschouwd, ligt de eigen toon ongeveer bij e_4 en valt boven de spraakzone.

Met behulp van zulk een toestel is het uiterst eenvoudig de geluidsversterking en geluidselectie van microtelefoontoestellen vast te stellen.

Wij wenschen allereerst toestellen uit de techniek te onderzoeken, zooals zij tot huistelefoon of ten gebruike van hardhoorigen worden gebezigd. Dan zijn element, microphoon en telefoon steeds zonder meer tot een keten vereenigd (inductietoestellen worden alleen opgenomen, wanneer men lange geleidingen, met veel weerstand wil bedienen). In plaats van tegen het oor komt nu de telefoon geluiddicht voor de toevoerbuis, welke het geluid naar het schuin in de stroombaan geplaatst spiegeltje brengt. Zoodra klinkt niet de telefoon of het spiegeltje slaat uit en een opvallende lichtstraal teekent zich op de op korter of grooter afstand geplaatste schaal. De uitslag geeft de torsie van den draad, dus de kracht, die bij het aanhouden van den toon door de energie van het geluid overwonnen is geworden. De graphieken geven de uitslagen aan, die een reeks tamelijk gelijkmatige, gedekte orgelpijpjes, halven toon voor halven toon, door tusschenkomst van den door 2 volt gevoeden microphoon en van den telefoon teweegbrengen. Gelijk men bespeurt, zijn de graphieken niet geheel gelijkmatig. De discant der spraakzone is beter bediend dan het basgedeelte.

Het geluid, dat de telefoon naar het spiegeltje overbrengt, is sterker dan dat, wat de microphoon opvangt. De keten versterkt dus. Ten koste van de door den accumulator afgestane energie wordt de beschikbare acustische energie vergroot. Door zorgvuldige proefneming laat zich de versterking rechtstreeks bepalen, doch snel en in grove trekken kan hetzelfde uiterst eenvoudig geschieden, indien men een

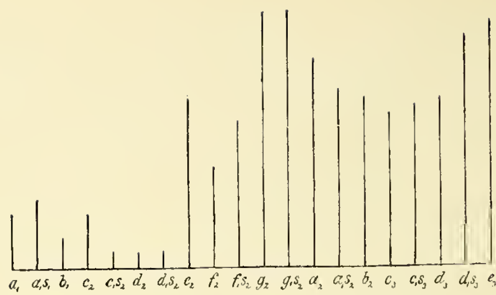


Fig. 1. Betrekkelijke geluidssterkte van een micro-telefoontoestel uit de techniek toon voor toon nagegaan (max. uitslag = 100 gesteld). Horizontaal naast elkaar geplaatst zijn de opeenvolgende tonen van a_1 tot e_3.

tweeden spiegelmeettoestel in gereedheid brengt.

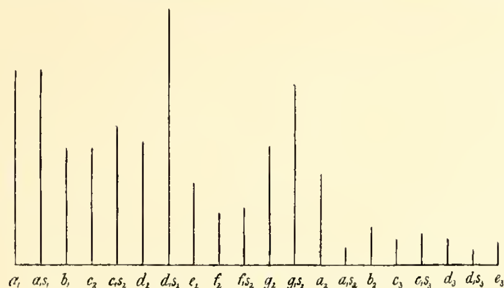
Dit tweede toestel is met een opvangtrechter van een dicteerphonograaf gewapend. Het is zoo gevoelig, dat niettegenstaande een micamembraan, zooals ook de phonograaf die bezit, is ingeschakeld, bij plaatsing van de schaal op slechts $^1/_3$ meter, 1 deelstreep uitslag beantwoordt aan 1 millierg acustische energie per sec. Zulk een toestel kan zelfs voor de fluisterspraak afleesbare uitslagen geven, hoeveel te meer voor op gewone wijze gesproken woorden.

In een groote proefreeks met Dr. Reuter uitgevoerd heb ik steeds 16 eenlettergrepige woorden gebruikt, van de soort, die isozonaal en aequi-intens worden geheeten, omdat de spraakgeluiden, waaruit zij zijn samengesteld, aan bepaalde eischen voldoen. Deze woorden kan men nu tweemaal zeggen, éénmaal met en éénmaal zonder micro-telefoon in resonance-vrije opstelling. Men kan dan nagaan hoeveel maal grooter de uitslagen in het eerste dan in het tweede geval zijn. Middelerwijl strekt het er nevens geplaatste, met opvangtrechter toegeruste meettoestel ter controleering van de intensiteit, waarmee in de beide gevallen gesproken is. Het blijkt, dat de woorden met micro-telefoon gemiddeld 20 à 30 maal grootere uitslagen geven dan zonder inschakeling van de electrische keten, die de acustische energie doet aangroeien.

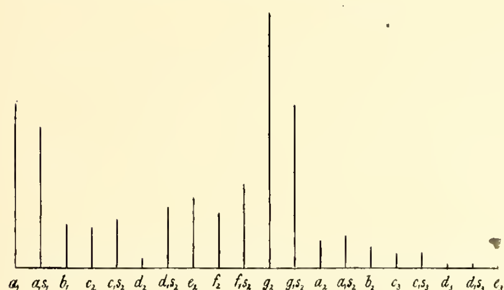
De hier geconstateerde versterking geldt voor de beide toestellen der techniek. Merkwaardigerwijs zijn die alle wat toonelectie betreft zoo gebouwd, dat in de spraakzone de discant meer versterkt is dan de bas. Het scheen wenschelijk in dit opzicht naar grooter verscheidenheid te streven. Ik heb daarom uit de mij ten dienste staande microphonen en telefonen combinaties gemaakt, die in toonelectie verscheidenheid van uitkomsten geven. De graphieken geven van het bereikte rekenschap.

Het is mij gebleken, dat voor deze electie de telefoon van grooter beteekenis is dan de microfoon. Grootte en dikte der membraan bepalen de voorkeur, die de telefoon bezit, hetgeen ook natuurlijk is, want de membraan trilt „en masse”, met de grootste excursie in

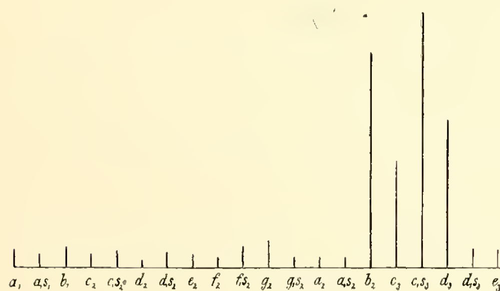
het midden. De techniek geeft haar een zekere mate van demping, waarvan de volkomenheid zeer verschillend uitvalt (luchtdemping, inductiedemping). In een eenvoudige keten geschakeld met dezen telefoon bevindt zich dan verder de microphoon van zeer wisselende korrelgrootte en korrelaantal. Ik heb steeds koolmembranen in de micro-



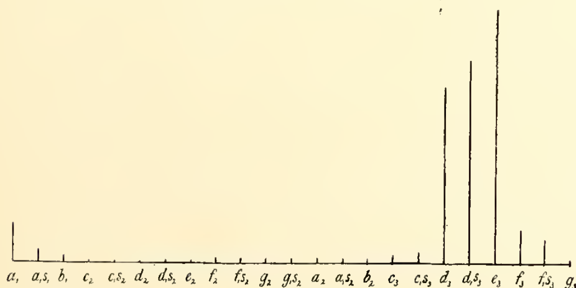
Groote telefoonplaat.



Middelgroote telefoonplaat
van 0.11 mM. dikte.



Telefoonplaat van
0.16 mM. dikte.



Telefoonplaat van
0 24 mM. dikte.

Vier eigene microfoon-telefoon-combinaties van uiteenloopende toonelectie
(max. uitslag voor elk toestel = 100 gesteld).

phonen gelegd, die met de a priori gekozen telefoonmembraan stemden en verder met behulp van de korrelgrootte de demping geregeld. Men heeft dit alles in de hand en dus is het niet moeilijk voor een breede zone samenstemmen te verkrijgen, wat noodzakelijk is, zal de keten behoorlijke versterking en verstaanbaarheid waarborgen.

De graphieken demonstreeren hoe in deze richting reeds met de tegenwoordige hulpmiddelen veel te bereiken is. Wanneer de techniek er toe te brengen ware zich volgens de hier voorgedragen beginselen te ontwikkelen, dan twijfel ik niet of de huistelefonie, de telefonie binnenskamers, die in kerken en in vergaderzalen zal zich aan een nog veel grooter aantal pathologische gehoororganen kunnen aanpassen dan tot dusverre mogelijk bleek. Immers tot dusverre was alleen versterking aan de orde en dit helaas niet altijd over een zone van genoegzame breedte. Een nieuw veld opent zich, wanneer men de versterkingszones in verschillende gedeelten van het spraakgebied a_1 tot e_3 vallen laat. Ieder gehoororgaan zal dan kunnen kiezen, aanvullend wat het mist.

Scheikunde. — De Heer SCHREINEMAKERS biedt eene mededeeling aan over: „*Evenwichten in ternaire stelsels*". VIII.

Beschouwen wij thans het geval dat eene vloeistof L met de vaste verbindingen F en F' verzadigd en tegelijk met een damp G in evenwicht is. Daar het stelsel $F + F' + L + G$ de drie komponenten in vier phasen bevat, zoo is het monovariant; men kan dus de dampspanning van het stelsel en de samenstelling van L en G als functies van de temperatuur beschouwen.

Bij T-verandering doorloopt de vloeistof dus in een concentratie-diagram eene kurve; hetzelfde geldt voor den bijbehoorenden damp. Wij zullen deze kurven de verzadigings- en dampverzadigingskurve van $F + F'$ onder eigen dampdruk noemen, of ook de vloeistof- en de dampkurve van het vierphasenevenwicht $F + F' + L + G$. De betrekking tusschen druk en temperatuur zal in een P, T-diagram eveneens door eene kurve voorgesteld worden.

In fig. 4 is deze P, T-kurve door $L\,S\,D\,R$ voorgesteld; in fig. 1, 2 en 3 is $a\,c$ de vloeistof- en $a_1\,c_1$ de dampkurve van het stelsel $F + F' + L + G$. Punt a van kurve $a\,c$ stelt dus eene vloeistof voor, die bij een bepaalde P en T met $F + F'$ verzadigd is; punt a' geeft den bijbehoorenden damp aan.

Stellen wij de samenstelling, de entropie, het volume en de ζ van F voor door: $\alpha, \beta,\ 1-\alpha-\beta;\ \eta,\ v$ en ζ
die van F' door: $\alpha', \beta',\ 1-\alpha'-\beta',\ \eta'\ v'$ en ζ'
die der vloeistof door: $x,\ y,\ 1-x-y,\ H,\ V$ en Z.

die van den damp door: x_1, y_1, $1-x_1-y_1$, H_1, V_1 en Z_1. De evenwichtsvoorwaarden zijn dan:

$$\left.\begin{aligned} Z-(x-\alpha)\frac{\partial Z}{\partial x}-(y-\beta)\frac{\partial Z}{\partial y}&=\zeta \\ Z-(x-\alpha')\frac{\partial Z}{\partial x}-(y-\beta')\frac{\partial Z}{\partial y}&=\zeta' \\ Z_1-(x_1-\alpha)\frac{\partial Z_1}{\partial x_1}-(y_1-\beta)\frac{\partial Z_1}{\partial y_1}&=\zeta \\ \frac{\partial Z}{\partial x}=\frac{\partial Z_1}{\partial x_1} \qquad \frac{\partial Z}{\partial y}&=\frac{\partial Z_1}{\partial y_1} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

Wij hebben dus vijf betrekkingen tusschen de zes veranderlijken x, y, x_1, y_1, P en T, zoodat wij, zooals boven reeds gezegd, de dampspanning van het stelsel en de samenstelling van L en G als functies van de temperatuur kunnen beschouwen. Differentieert men de vergelijkingen (1) en elimineert men dx_1 en dy_1 dan krijgt men:

$$[(x-\alpha)r+(y-\beta)s]\,dx+[(x-\alpha)s+(y-\beta)t]\,dy=AdP-BdT \qquad (2)$$

$$[(x-\alpha')r+(y-\beta')s]\,dx+[(x-\alpha')s+(y-\beta')t]\,dy=A'dP-B'dT \qquad (3)$$

$$[(x_1-x)r+(y_1-y)s]\,dx+[(x_1-x)s+(y_1-y)t]\,dy=CdP-DdT \qquad (4)$$

A, B, C en D hebben hierin de in mededeeling II aangegeven waarden; A' en B' vindt men uit A en B door in deze laatste α, β, v en η door α', β' v' en η' te vervangen. Elimineert men dx en dy uit (2), (3) en (4) dan krijgt men:

$$\frac{dP}{dT}=\frac{n\,\eta+n'\,\eta'+m\,H+m_1\,H_1}{n\,v+n'\,v'+m\,V+m_1\,V_1} \quad \ldots\ldots\ldots (5)$$

Hierin is:

$$\left.\begin{aligned} n&=[\beta'(x-x_1)+\alpha'(y_1-y)+x_1\,y-x\,y_1]\,\lambda \\ n'&=[\beta(x_1-x)+\alpha(y-y_1)+x\,y_1-x_1\,y]\,\lambda \\ m&=[x_1(\beta'-\beta)+y_1(\alpha-\alpha')+\alpha'\beta-\alpha\beta']\,\lambda \\ m_1&=[x(\beta-\beta')+y(\alpha'-\alpha)+\alpha\beta'-\alpha'\beta]\,\lambda \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots (6)$$

waarin λ een willekeurige factor. De beteekenis hiervan is de volgende. In elk vierphasenevenwicht $F+F'+L+G$ kan steeds een reactie plaats grijpen, die wij door:

n hoev. $F+n'$ hoev. $F'+m$ hoev. $L+m_1$ hoev. $G=0$ . . . (7)

voorstellen. Het is duidelijk dat de vier reactiecoëfficienten in (7) niet hetzelfde teeken kunnen hebben. Met behulp van de bekende samenstellingen der vier phasen vindt men uit (7) dat n, n', m en m_1 de in (6) aangegeven waarden hebben. De teller van (5) stelt dus de entropie-, de noemer de volumeverandering voor, die bij reactie (7) optreedt). Noemt men de warmte, die voor deze reactie toe- of afgevoerd moet worden ΔW en de optredende volumeverandering

ΔV, dan gaat (5) in de bekende betrekking:

$$T\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta W}{\Delta V} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

over, die wij natuurlijk ook op andere wijze hadden kunnen afleiden.

Alvorens deze formule toe te passen zullen wij eerst de vloeistof- en dampkurve en de reacties, die in het stelsel $F+F'+L+G$ kunnen optreden, nader onderzoeken.

Beschouwen wij eerst het snijpunt S van de vloeistofkurve $a\,c$ (fig. 1, 2 en 3) met de lijn FF'; de bij deze vloeistof S behoorende damp is door S_1 aangegeven. Daar van dit vierphasenevenwicht $F+F'+$ vloeistof $S+$ damp S_1 de drie punten F, F' en S op eene rechte lijn liggen, zoo treedt hierin eene reactie op, waaraan de damp niet deelneemt. Naar gelang de ligging der drie punten F, F' en S ten opzichte van elkaar is deze reactie $F+F' \rightleftarrows L$ of $F' \rightleftarrows F+L$ of $F \rightleftarrows F'+L$.

Liggen de drie punten zooals in fig. 1 of 2 dan is de reactie $F+F' \rightleftarrows L$; de vloeistof S ontstaat dan door samensmelting der verbindingen F en F', zoodat het punt S een punt der smeltlijn van het komplex $F+F'$ is. Daar deze vloeistof echter ook nog met een damp S_1 in evenwicht kan zijn, zoo is het punt S het minimum-smeltpunt van het komplex $F+F'$.

Liggen de drie punten zooals in fig. 3 dan treedt de reactie $F' \rightleftarrows F+L$ op; het punt S is dan het incongruente minimum-smeltpunt van het komplex $F+F'$.

In het snijpunt D_1 van de damplijn $a_1\,c_1$ met de lijn FF' heeft de bijbehoorende vloeistof de samenstelling D. Daar van dit vierphasenevenwicht $F+F'+$ vloeistof $D+$ damp D_1 de drie phasen F,F' en D_1 op eene rechte lijn liggen, zoo treedt hierin eene reactie op, waaraan de vloeistof niet deelneemt. Naar gelang van de ligging der drie punten F, F' en D_1 ten opzichte van elkaar is deze reactie: $F+F' \rightleftarrows G$ (fig. 1) of $F' \rightleftarrows F+G$ (fig. 2) of $F \rightleftarrows F'+G$ (fig. 3).

Het punt D_1 is dus een punt der congruente of incongruente sublimatiekurve van het komplex $F+F'$. Daar deze damp D_1 echter ook nog met eene vloeistof D in evenwicht kan zijn, zoo is het punt D_1 het maximum sublimatiepunt van het komplex $F+F'$.

Wij vinden dus: het snijpunt S van de lijn FF' met de vloeistofkurve van het vierphasenevenwicht $F+F'+L+G$ stelt het minimumsmeltpunt (congruent of incongruent), het snijpunt D_1 dezer lijn met de dampkurve van dit vierphasenevenwicht stelt het maximum-sublimatiepunt (congruent of incongruent) van het komplex $F+F'$ voor.

Onderzoeken wij thans welke reactie in het vierphasenevenwicht $F + F' + L + G$ optreden kan, als de vloeistof door een punt in de nabijheid van S voorgesteld wordt. Wij zullen die zijde der lijn FF', waar zich de met de vloeistof S geconjugeerde damp S_1 bevindt, de dampzijde, de andere zijde van FF' de vloeistofzijde noemen. Wij onderscheiden drie gevallen.

1°. In het punt S treedt de reactie $F + F' \rightleftarrows L$ op. Wij denken ons in fig. 1 of 2 op het aan de dampzijde van FF' liggende stuk der vloeistofkurve in de nabijheid van het punt S eene vloeistof L; de bijbehoorende damp G zal dan door een in de nabijheid van S_1 liggend punt der dampkurve voorgesteld worden. Daar het punt L nu binnen den driehoek $FF'G$ ligt, zoo zal de reactie $F + F' + G \rightleftarrows L$ optreden. Neemt men eene vloeistof L in de nabijheid van S aan de vloeistofzijde van FF' gelegen, dan snijden de lijnen FF' en LG elkaar in een punt tusschen F en F' en eveneens tusschen L en G gelegen, zoodat de reactie: $F + F' \rightleftarrows L + G$ optreedt.

Het is duidelijk dat dit doorgaat onafhankelijk van de ligging van het punt D_1.

2°. In het punt S treedt de reactie $F' \rightleftarrows F + L$ op. Neemt men in fig. 3 eene vloeistof L in de nabijheid van S en aan de dampzijde der lijn FF' en een damp G in de nabijheid van S_1 dan snijden de lijnen FL en $F'G$ elkaar, zoodat de reactie: $F' + G \rightleftarrows F + L$ optreedt. Neemt men eene vloeistof L in de nabijheid van S aan de vloeistofzijde der lijn FF' dan ligt F' binnen den driehoek FLG en treedt dus de reactie $F' \rightleftarrows F + L + G$ op.

3°. In het punt S treedt de reactie $F \rightleftarrows F' + L$ op. Men behoeft in de vorige reacties alleen F en F' te verwisselen.

Wij kunnen de vloeistof van het vierphasenevenwicht $F + F' + L + G$ de vloeistofkurve van a uit naar c doen doorloopen; de damp doorloopt dan de dampkurve van a_1 uit naar c_1. Wij zullen deze richting, waarbij het evenwicht eerst in het minimumsmeltpunt en daarna in het maximumsublimatiepunt van het komplex $F + F'$ komt, de positieve richting noemen.

Wij laten nu het evenwicht zich over een kleinen afstand van de eene zijde van het minimumsmeltpunt naar de andere bewegen. Aan de eene zijde grijpt dan, zooals wij boven gezien hebben, eene andere vierphasenreactie plaats dan aan de andere zijde; in het minimumsmeltpunt zelf gaan beide reacties in elkaar over en neemt de damp niet aan de reactie deel. Wij krijgen bij deze beweging dus eene op elkaar volging van drie reactietypen, welke wij een reactiereeks zullen noemen.

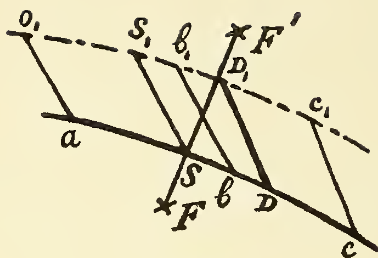


Fig. 1.

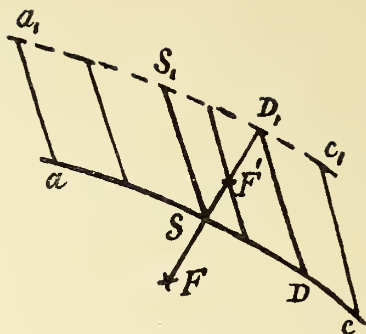


Fig. 2.

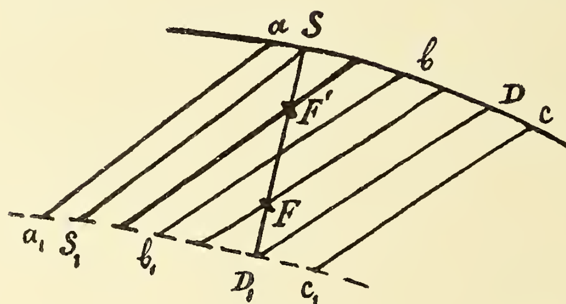


Fig. 3.

Wij kunnen de vorige uitkomsten nu op de volgende wijze samenvatten: beweegt een vierphasenkomplex $F + F' + L + G$ zich in positieve richting door het minimumsmeltpunt van het komplex $F + F'$ dan treedt de reactiereeks:

$F + F' + G \rightleftarrows L \quad F + F' \rightleftarrows L \quad F + F' \rightleftarrows L + G$ die wij A
of $F' + G \rightleftarrows F + L \quad F' \rightleftarrows F + L \quad F' \rightleftarrows F + L + G$ die wij B
of $F + G \rightleftarrows F' + L \quad F \rightleftarrows F' + L \quad F \rightleftarrows F' + L + G$ die wij C

zullen noemen, op. Het is duidelijk dat dit alleen geldt zoolang het vierphasenevenwicht zich in de nabijheid van het minimumsmeltpunt bevindt.

Onderzoekt men welke reacties in het vierphasenevenwicht $F + F' + L + G$ optreden kunnen, als de damp door een punt in de nabijheid van D_1 voorgesteld wordt, dan vindt men op analoge wijze als boven: beweegt een vierphasenevenwicht $F + F' + L + G$ zich in positieve richting door het maximumsublimatiepunt van het komplex $F + F'$ dan treedt de reactiereeks:

$F + F' \rightleftarrows L + G \quad F + F' \rightleftarrows G \quad F + F' + L \rightleftarrows G$ die wij A_1
of $F' \rightleftarrows F + L + G \quad F' \rightleftarrows F + G \quad F' + L \rightleftarrows F + G$ die wij B_1
of $F \rightleftarrows F' + L + G \quad F \rightleftarrows F' + G \quad F + L \quad F' + G$ die wij C_1

zullen noemen, op. Men ziet dat de laatste reactie van reeks A, B en C met de eerste reactie van reeks A_1, B_1 en C_1 overeenstemt.

Bovenstaande reactiereeksen gelden, zooals boven reeds gezegd, alleen zoolang het vierphasenevenwicht zich in de nabijheid van het minimumsmeltpunt of het maximumsublimatiepunt bevindt; op grooteren afstand kunnen, behalve de bovengenoemde reacties ook nog andere optreden. Wij zullen dit met een enkel voorbeeld toelichten en nemen daartoe fig. 1. Bevindt het stelsel zich in het maximumsublimatiepunt, dus de vloeistof in D en de damp in D_1 dan treedt de reactie $F + F' \rightleftarrows G$ op. Beweegt het stelsel zich nu in positieve richting, dus de vloeistof van D uit naar c en de damp van D_1 uit naar c_1 dan komt G binnen den driehoek $FF'L$, zoodat de reactie $F + F' + L \rightleftarrows G$ optreedt. (Men zie ook reactiereeks A_1). Beweegt het stelsel zich nu verder in positieve richting, dan kan het punt G buiten den driehoek $FF'L$ komen; dit is b.v. het geval voor het stelsel $F + F' + L_c + G_{c_1}$.

De reactie $F + F' + L \rightleftarrows G$ gaat dan over in de reactie $F' + L \leftrightarrows F + G$; als overgang treedt dan de driephasenreactie: $F' + L \rightleftarrows G$ op. Dit is het geval op het oogenblik dat de conjugatielijn vloeistofdamp door het punt F' gaat.

Beweegt het vierphasenevenwicht zich nog verder in positieve richting dan kan het punt L binnen den driehoek $FF'G$ komen; er treedt dan de reactie $L \rightleftarrows F + F' + G$ op. Als overgang treedt dan, op het oogenblik dat de conjugatielijn vloeistof-damp door het punt F gaat, de driephasenreactie: $L \rightleftarrows F + G$ op.

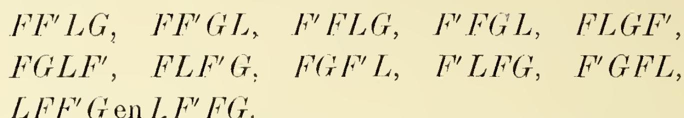
Bij beweging van het vierphasenevenwicht in positieve richting krijgen wij dus eerst de reactiereeksen A en A_1 gevolgd door de reacties: $F' + L \rightleftarrows G$; $F' + L \rightleftarrows F + G$; $L \rightleftarrows F + G$ en $L \rightleftarrows F + F' + G$. Deze laatste reactie is dezelfde als de eerste reactie van reeks A.

Uit het vorige volgt dat er in het stelsel $F + F' + L + G$ in het algemeen vele reacties mogelijk zijn; in de nabijheid van het minimumsmeltpunt treedt echter steeds een der reactiereeksen A, B of C en in de nabijheid van het maximumsublimatiepunt een der reeksen A_1, B_1 of C_1 op.

Beschouwen wij thans de vier op eene rechte lijn liggende punten F, F', S en D_1. In fig. 1 liggen deze in de volgorde FSD_1F' of in de omgekeerde volgorde $F'D_1SF$; in fig. 2 is de volgorde $FSF'D_1$ of $D_1F'SF$; in fig. 3 is zij $D_1FF'S$ of $SF'FD_1$.

In het geheel kan men 24 gevallen onderscheiden; daar echter met elke opvolging van rechts naar links eene opvolging van links naar rechts overeenstemt, zoo zijn er slechts twaalf typen. Vervangt

men het punt S der vloeistofkurve door L en het punt D_1 der dampkurve door G, dan vindt men:


$FF'LG$, $FF'GL$, $F'FLG$, $F'FGL$, $FLGF'$,
$FGLF'$, $FLF'G$, $FGF'L$, $F'LFG$, $F'GFL$,
$LFF'G$ en $LF'FG$.

Wij laten nu het vierphasenevenwicht zich in positieve richting bewegen, van uit een punt even voor het minimumsmeltpunt tot in een punt even achter het maximumsublimatiepunt. Bij deze beweging behoort eene bepaalde reactiereeks, die echter afhankelijk is van de ligging der punten F, F', S en D_1 ten opzichte van elkaar, zoodat bij ieder type eene bepaalde reactiereeks behoort. Elk dezer reeksen begint natuurlijk met een der reeksen A, B of C en eindigt met een der reeksen A_1, B_1 of C_1.

Uit eene beschouwing der verschillende gevallen kunnen wij de volgende tabel afleiden, waarin de verschillende typen en hunne bijbehoorende reactiereeksen vereenigd zijn.

Type:	Reactiereeks:
1) $FLGF'$	$A; A_1$
2) $FGLF'$	$A; A_1$
3) $FF'LG$	$B; B_1$
4) $FF'GL$	$B; B_1$
5) $F'FLG$	$C; C_1$
6) $F'FGL$	$C; C_1$
7) $FLF'G$	$A;\ F'L + G;\ B_1$
8) $F'LFG$	$A;\ F \rightleftarrows L + G;\ C_1$
9) $FG'FL$	$B;\ F' \rightleftarrows L + G;\ A_1$
10) $F'GFL$	$C;\ F \rightleftarrows L + G;\ A_1$
11) $LF'FG$	$B;\ F'L + G;\ F + F' \rightleftarrows L + G;\ F \rightleftarrows L + G;\ C_1$
12) $LFF'G$	$C;\ F \rightleftarrows L + G;\ F + F' \rightleftarrows L + G;\ F' \rightleftarrows L + G;\ B_1$

Daar de laatste reactie van A dezelfde is als de eerste van A_1, zoo bestaat de reactiereeks AA_1 uit vijf reacties, waarvan twee driephasig zijn. Hetzelfde geldt voor de reeksen BB_1 en CC_1. In de onder 7—10 genoemde gevallen bestaat elke reeks uit zeven reacties, waarvan drie driephasig zijn; in de onder 10—12 genoemde gevallen bestaat elke reeks uit negen reacties, waarvan vier driephasig zijn.

Uit bovenstaande tabel ziet men ook dat, als het vloeistofpunt L en het damppunt G direct op elkaar volgen (type 1—6), de reactiereeks uit 5, als de punten L en G door eene vaste phase van elkaar gescheiden zijn (type 7—10), de reaktiereeks uit 7 en als L en G door beide vaste phasen van elkaar gescheiden zijn, (type 11—12) de reactiereeks uit 9 reacties bestaat.

De bij een bepaald type behoorende reactiereeks kan men gemakkelijk afleiden uit een diagram, waarin de punten F, F', S en D_1 volgens dat aangenomen type liggen. In fig. 1 liggen zij volgens type 1 of $FLGF'$, in fig. 2 volgens type 7 of $FLF'G$, in fig. 3 volgens type 11 of $GFF'L$. Wij laten nu in deze figuren het vierphasenevenwicht $F + F' + L + G$ zich in positieve richting bewegen van uit een punt even voor het minimumsmeltpunt tot in een punt, even achter het maximum-sublimatiepunt. De vloeistof doorloopt dan kurve $a\,c$ van uit een punt, dicht bij S en tusschen S en a gelegen, tot in een punt dicht bij D en tusschen D en c gelegen. De damp doorloopt dan kurve a_1c_1 van uit een punt, dicht bij S_1 en tusschen S_1 en a_1 gelegen, tot in een punt, dicht bij D_1 en tusschen D_1 en c_1 gelegen.

Beschouwt men nu de ligging der vier punten F, F', L en G ten opzichte van elkaar en de veranderingen, die ten gevolge der beweging van het stelsel in deze ligging optreden, dan ziet men dat in fig. 1 de reactiereeks 1 of AA_1, in fig. 2 de reactiereeks 7 en in fig. 3 de reactiereeks 11 optreedt.

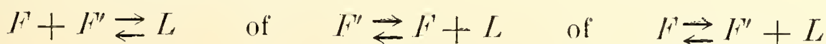
De driephasenreacties $F \rightleftarrows L + G$ of $F' \rightleftarrows L + G$, die men in de reeksen 7—12 vindt, kunnen slechts onder bijzondere omstandigheden optreden; wij zullen later zien dat in dit geval de vierphasenkurve van het komplex $F + F'$ aan de driephasenkurve der verbinding F of F' raakt.

Wij zullen thans de P, T-kurve van het vierphasenevenwicht $F + F' + L + G$ nader beschouwen en nemen daartoe de betrekking

$$T\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta W}{\Delta V}.$$

Zooals wij vroeger reeds hebben gezien raakt deze kurve in het minimumsmeltpunt S aan de smeltkurve Sd'' en in het maximumsublimatiepunt D aan de sublimatiekurve $a''D$ van het komplex $F + F'$. Deze kurven zijn in fig. 4 door de zelfde letters aangegeven.

Bevindt het stelsel $F + F' + L + G$ zich in het minimum-smeltpunt S dan treedt de reactie:



$$F + F' \rightleftarrows L \qquad \text{of} \qquad F' \rightleftarrows F + L \qquad \text{of} \qquad F \rightleftarrows F' + L$$

op. (Reeks A, B of C). Wij nemen deze en de volgende reacties steeds in de richting van links naar rechts. Daar wij steeds aannemen dat bij deze reacties voor de vorming van vloeistof uit vaste stof warmte toegevoerd moet worden, zoo is ΔW voor elk dezer reacties positief.

Bij de smelting of omzetting kan het volume echter zoowel toe- als afnemen; ΔV kan dus zoowel positief als negatief zijn. Wij

zullen hier ΔV positief nemen, zoodat in overeenstemming met fig. 4 $\frac{dP}{dT}$ in het punt S, zoowel voor de vierphasenkurve als voor de smeltlijn Sd'' positief is.

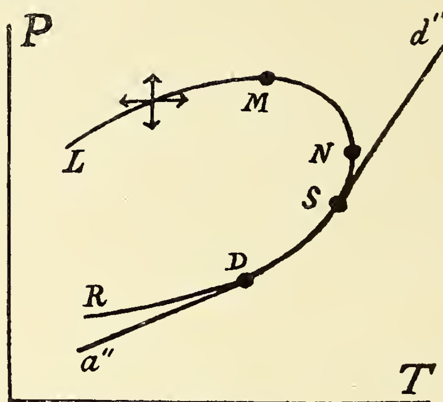


Fig. 4.

Wij beschouwen nu het evenwicht $F + F' + L + G$ in een punt X (in de figuur niet geteekend) op tak LS in de onmiddellijke nabijheid van het punt S. Het evenwicht heeft zich dus in negatieve richting verplaatst. Uit de reactiereeksen A, B en C volgt dat nu de reactie

$F + F' + G \rightleftarrows L$ of $F' + G \rightleftarrows F + L$ of $F + G \rightleftarrows F' + L$

optreedt. Deze verschillen van de vorige driephasenreacties alleen daardoor, dat in het eerste lid alleen de dampphase er bij gekomen is. Zoolang nu het punt X zeer dicht bij S ligt, zal nog slechts eene kleine hoeveelheid damp aan de reactie deelnemen; ΔW en ΔV zijn dus beide nog positief.

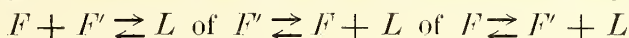
Verwijdert X zich echter verder in negatieve richting van S dan wordt de hoeveelheid damp, die aan de reactie deelneemt, grooter. Nu heeft bij dezelfde P en T een stof in gastoestand een veel grooter volume dan in vloeibaren of vasten toestand; bij eene bepaalde ligging van X zal dus de kleine volumevergrooting, die bij de vorming der vloeistof optreedt, juist gecompenseerd worden door de condensatie van den damp, die aan de reactie deelneemt. Zij dit het geval in het punt N der fig. 4. In dit punt N is dus $\Delta V = 0$, zoodat de raaklijn verticaal staat. Het punt X doorloopt dus kurve SN, waarop bij stijgende temperatuur de druk toeneemt.

Beweegt het punt X zich verder in negatieve richting dan wordt ΔV negatief; ΔW is echter nog positief. Het punt X doorloopt dus eene kurve als NM in fig. 4, waarop de druk bij dalende temperatuur toeneemt.

Naarmate het punt X zich echter verder van N verwijdert, wordt ook de hoeveelheid damp, die aan de reactie deelneemt, grooter. De hoeveelheid warmte, die bij de condensatie van dezen damp ontstaat, zal dus eveneens grooter worden. Deze zal nu in een bepaald punt M de warmte, die voor de vloeistofvorming noodig is, juist compenseeren, zoodat $\Delta W = 0$ wordt. In het punt M is de raaklijn dus horizontaal.

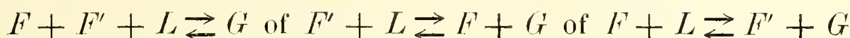
Bij verdere beweging van het punt X in negatieve richting wordt ΔW negatief; daar ΔW en ΔV nu beide negatief zijn zoo zal het punt X eene kurve als ML in fig. 4 doorloopen, waarop bij dalende temperatuur de druk eveneens afneemt.

Wij laten thans het punt X zich van S uit tot even voorbij het punt D (fig. 4) bewegen. De in het punt S optredende driephasenreactie



$$F + F' \rightleftarrows L \text{ of } F' \rightleftarrows F + L \text{ of } F \rightleftarrows F' + L$$

gaat dan in een der reacties:



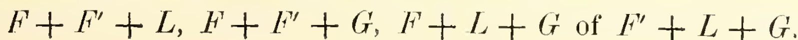
$$F + F' + L \rightleftarrows G \text{ of } F' + L \rightleftarrows F + G \text{ of } F + L \rightleftarrows F' + G$$

over. Deze overgang grijpt, naar gelang van de ligging der punten F, F', L en G ten opzichte van elkaar, volgens een der reactiereeksen 1—12 plaats. Daar voor ieder dezer reacties ΔW en ΔV positief zijn, zoo zal het punt X een kurve SDR doorloopen waarop bij dalende temperatuur de druk afneemt.

Beweegt het punt X zich verder in positieve richting, dan kunnen, zooals vroeger met een enkel voorbeeld besproken is, weer andere reacties optreden; er bestaat dus de mogelijkheid dat de kurve DR in haar verderen loop van richting verandert. Wij komen hierop later terug. Uit bovenstaande beschouwingen volgt: bij eene beweging van het vierphasen-evenwicht $F + F' + L + G$ in positieve richting bereikt het achtereenvolgens een druk- en een temperatuurmaximum, het minimumsmelt- en het maximumsublimatiepunt.

Wij hebben bij bovenstaande beschouwingen aangenomen dat bij de driephasenreactie, die in het punt S optreedt, het volume toeneemt. Als het volume afneemt, dan komt het punt S op den tak MN der vierphasen-kurve en gaat de smeltlijn Sd'' van S uit naar lagere temperaturen.

Wij hebben boven gezien dat het vierphasenevenwicht $F + F' + L + G$ door de punten der kurve $LSDR$ der fig. 4 voorgesteld wordt. Bij toe- of afvoer van warmte of bij volumeverandering ontstaat uit dit evenwicht een der vier driephasenevenwichten:



$$F + F' + L,\ F + F' + G,\ F + L + G \text{ of } F' + L + G.$$

Men kan zich nu de vraag stellen door welke punten van het P,T-diagram deze evenwichten voorgesteld worden.

Nemen wij een bij de temperatuur T_x en den druk P_x behoorend punt x der kurve $LSDR$; voor een dergelijk punt geldt, zooals wij vroeger reeds aangetoond hebben, dat men:

rechts van x de zich bij warmte-toevoer ($\Delta W > 0$)
links . . . . warmte-afvoer ($\Delta W < 0$)
boven x . . . onder volume-afname ($\Delta V < 0$)
beneden x . . . . . volume-toename ($\Delta V > 0$)

uit het vierphasensysteem $F + F' + L + G$ vormende driephasensystemen vindt. Hierbij moet de warmtetoe- of afvoer bij den constanten druk P_x en de volumeverandering bij de constante temperatuur T_x plaats vinden.

Om den bovenstaanden regel toe te passen moet men natuurlijk de in het punt x optredende reactie kennen. Nemen wij als voorbeeld een tot typus 1 behoorend vierphasenkomplex, zoodat de reactiereeksen A en A_1 optreden.

Nemen wij eerst het punt x op den tak LM (fig. 4). Uit reeks A volgt dat in dit punt de reactie $F + F' + G \rightleftarrows L$ optreedt; verder hebben wij gezien dat ΔV en ΔW voor deze reactie (in de richting van links naar rechts) in het punt x negatief zijn. Men vindt nu gemakkelijk welke driephasenevenwichten rechts, links, boven of beneden x liggen. Daar dit voor alle punten van tak LM geldt, zoo vindt men: rechts van en beneden tak LM bestaat het stelsel $F + F' + G$; links van en boven dezen tak bestaan de drie andere stelsels: $F + F' + L$. $F + L + G$ en $F' + L + G$.

Neemt men het punt x op tak MN (fig. 4) dan is de reactie nog steeds $F + F' + G \leftrightarrows L$, maar ΔW is positief en ΔV negatief. Men vindt nu: links van en beneden tak MN bestaat het stelsel $F + F' + G$, rechts van en boven dezen tak bestaan de drie andere stelsels.

Ligt het punt x op den tak NS dan is de reactie nog steeds dezelfde, maar zijn ΔW en ΔV beide positief. Men vindt daarom het stelsel $F + F' + G$ links van en boven tak NS, de drie andere stelsels rechts van en beneden dezen tak.

Als het punt x op den tak SD komt dan treedt eene geheel andere reactié, nl. $F + F' \rightleftarrows L + G$ op; ΔV en ΔW zijn voor deze reactie beide positief. Hieruit volgt: links van en boven tak DS vindt men de stelsels $F + F' + L$ en $F + F' + G$; rechts van en beneden dezen tak vindt men de beide andere stelsels.

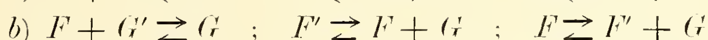
Komt het punt x op den tak DR dan verandert de reactie weer en wordt zij (zie de laatste reactie van reeks A_1); $F + F' + L \leftrightarrows G$; ΔV en ΔW zijn beide positief. Hieruit leidt men af: links van en

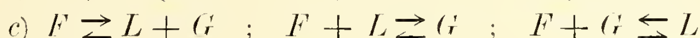
boven tak DR vindt men het systeem $F + F' + L$, rechts van en beneden dezen tak de drie andere stelsels.

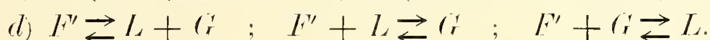
Wij hebben boven de ligging der vier driephasensystemen ten opzichte der kurve $LSDR$ afgeleid in de veronderstelling dat het vierphasenevenwicht tot type 1 behoort; behoort het stelsel tot een der andere typen 2—12, dan kan de ligging op dezelfde wijze gevonden worden.

Als het vierphasenevenwicht de kurve $LSDR$ (fig. 4) doorloopt, dan treedt in bepaalde punten eene der volgende driephasenreacties op.


a) $F + F' \rightleftarrows L$; $F' \rightleftarrows F + L$; $F \rightleftarrows F' + L$


b) $F + G' \rightleftarrows G$; $F' \rightleftarrows F + G$; $F \rightleftarrows F' + G$


c) $F \rightleftarrows L + G$; $F + L \rightleftarrows G$; $F + G \leftrightarrows L$


d) $F' \rightleftarrows L + G$; $F' + L \rightleftarrows G$; $F' + G \rightleftarrows L$.

In elke der reactiereeksen 1—6 vindt men twee, in elk der reeksen 7—10 drie en in elk der reeksen 11—12 vier dezer driephasenreacties. De beide laatste van groep *c* en *d* kunnen alleen optreden, als het vierphasenevenwicht zich verder van het punt S of D verwijdert.

Wij hebben vroeger reeds gevonden:

Als in het vierphasenevenwicht eene reactie van groep *a* optreedt, dan bevindt het zich in het minimum smelt- of omzettingssmeltpunt van het komplex $F + F'$; in een P, T-diagram raakt dan de vierphasenkurve aan de smelt- of omzettingskurve van het komplex $F + F'$ (Punt S in fig. 4).

Als in het vierphasenevenwicht eene reactie van groep *b* optreedt, dan bevindt het zich in het maximum sublimatie- of omzettingssublimatiepunt van het komplex $F + F_1$; in een P, T-diagram raakt dan de vierphasenkurve aan de sublimatiekurve van het komplex $F + F'$ (Punt D in fig. 4).

Verder heeft men:

Als in het vierphasenevenwicht eene reactie van groep *c* (of *d*) optreedt dan raakt in een P, T-diagram de vierphasenkurve aan de driephasen- of grenskurve van F (of F').

Men kan deze laatste eigenschap gemakkelijk op de volgende wijze afleiden. In een bij de temperatuur T_x en den druk P_x behoorend punt x der vierphasenkurve trede eene driephasenreactie van groep *c* op. Neemt men nu uit het evenwicht $F + F' + L + G$ de verbinding F' weg, dan houdt men in het punt x het driephasenevenwicht $F + L + G$ over. Daar volgens onze veronderstelling tusschen deze drie phasen eene reactie van groep *c* optreedt, zoo hebben zij zulke samenstelling dat tusschen hen eene phasenreactie

mogelijk is. Nu wordt, zooals wij vroeger gezien hebben, een dergelijk evenwicht $F + L + G$ in een P, T-diagram door eene kurve voorgesteld, die wij de driephasen- of grenskurve van F genoemd hebben. [KF in fig. 3 (III); $m\,KFM$ in fig. 4 (IV)]. Hieruit volgt dat de grenskurve der verbinding F door het punt x der vierphasenkurve gaat.

Daar de richting van beide kurven door $T\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta W}{\Delta V}$ bepaald wordt en ΔW en ΔV in het punt x voor beide kurven dezelfde zijn, zoo moeten deze kurven elkaar in het punt x raken.

Men kan de vorige beschouwingen samenvatten als volgt: als in een punt x van een vierphasenkurve eene driephasenreactie optreedt, dan raakt in het P, T-diagram de vierphasenkurve aan eene bij die reactie behoorende driephasenkurve. Bij eene reactie van groep a behoort de smelt-, bij eene van groep b de sublimatiekurve van het komplex $F + F'$; bij eene van c de grenskurve van F en bij eene van d de grenscurve van F'.

Uit de reactiereeksen 1—12 blijkt dat in ieder vierphasenevenwicht ééne reactie van groep a en éene van groep b optreedt. In overeenstemming met onze vroegere beschouwingen volgt hieruit, dat elke vierphasenkurve de smelt- en de sublimatiekurve van $F + F'$ raakt. Treedt in een vierphasensysteem een der reeksen 7—10 op, dan raakt de vierphasenkurve de grenskurve van F (reeks 8 en 10) of van F' (reeks 7 en 9); treedt een der reeksen 11 of 12 op, dan raakt zij de beide grenskurven. Deze raakpunten liggen tusschen het minimum smelt- en het maximum sublimatiepunt van de elkaar rakende kurven.

Treedt een der reactiereeksen 1—6 op, dan liggen de kurven KF, $K'F'$ en SD ten opzichte van elkaar als in fig. 1 (VII); treedt reeks 7 of 9 op, dan raakt $K'F'$; treedt 8 of 10 op dan raakt KF en treedt 11 of 12 op, dan raakt zoowel $K'F'$ als KF aan kurve DS.

In het algemeen zal wel het in fig. 1 (VII) geteekende en met reeks 1—6 overeenkomende geval optreden. Ligt echter het minimum smelt- of maximumsublimatiepunt van het komplex $F + F'$ slechts zeer weinig lager of iets hooger dan dezelfde punten van één of van beide verbindingen afzonderlijk, dan ligt KF of $K'F'$ of beide in de nabijheid van DS en kan er raking optreden.

Wij denken ons thans in een der fig. 1, 2 of 3 de rechte lijnen aF en aF' getrokken; de eerste kan beschouwd worden als een deel eener rechtlijnige oplossingsbaan van F, de tweede als een deel van zulke baan van F' onder eigen dampdruk. Wij hebben vroeger

(mededeeling IV) reeds gezien dat de P,T-kurven van deze banen de smeltlijn der verbinding in het minimumsmeltpunt raken. Wij denken ons nu, evenals in fig. 1 (VII), ook in fig. 4 de smeltlijnen Fd en Fd' geteekend.

Wij nemen nu op de vierphasenkurve $LSDR$ van fig. 4 een met punt a der fig. 1—3 overeenkomend punt, dat wij eveneens a zullen noemen. Van dit punt a gaan dan de twee P,T-kurven der oplossingsbanen van F en F' uit; de eene raakt de smeltlijn van F, de andere die van F' in het minimumsmeltpunt.

Het is nu duidelijk dat van ieder willekeurig punt X der kurve $LSDR$ in fig. 4 twee oplossingsbanen uitgaan, waarvan de eene de smeltlijn van F en de andere de smeltlijn van F' raakt; in fig. 1 (VII) zijn slechts de twee van het punt S uitgaande banen geteekend.

De van een willekeurig punt X der vierphasenkurve uitgaande banen snijden in het algemeen deze kurve in X. Raking treedt op als in het punt X eene reactie van groep c of d optreedt; in het eerste geval raakt de oplossingsbaan van F, in het tweede die van F' de vierphasenkurve in het punt X.

Wij hebben nl. vroeger (mededeeling IV) gezien: als in een punt X eener oplossingsbaan van F tusschen de drie phasen eene reactie mogelijk is, dan raakt zij in het punt X aan de grenskurve van F. Hiervoor hebben wij ook afgeleid: als in het punt X eener vierphasenkurve eene reactie van groep c optreedt, dan raakt zij in het punt X aan de grenskurve van F. Hieruit volgt nu: als in een punt X eener vierphasenkurve eene reactie van groep c optreedt, dan raken de vierphasenkurve, de grenskurve van F en de oplossingsbaan van F elkaar in het punt X.

Dit volgt ook op de volgende wijze. De richting der oplossingsbaan van F is door 5 (IV), die der grenskurve door 16 (IV) en die der vierphasenkurve door 8 bepaald.

Treedt nu tusschen de phasen eene reactie van groep c op, dan is,

$$\frac{y-\beta}{x-\alpha}=\frac{y_1-y}{x_1-x}=\frac{y_1-\beta}{x_1-\alpha}.$$

Uit deze betrekking volgt:

$$\frac{M}{N}=\frac{x-\alpha}{x_1-x}$$

zoodat 5 (IV) in 16 (IV) overgaat.

Met behulp van bovengenoemde betrekking vindt men ook gemakkelijk uit (2) en (3) de formule 16 (IV), waarmede de bovengenoemde eigenschap aangetoond is.

(*Wordt vervolgd.*)

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN doet eene mededeeling over: *„De nitratie van toluol en zijne in de zijketens gechloreerde derivaten.”*

(Deze mededeeling zal in het Verslag der volgende vergadering verschijnen).

Natuurkunde. — De Heer J. P. KUENEN biedt mede namens den Heer S. W. VISSER eene mededeeling aan: *„Een Viscosimeter voor vluchtige vloeistoffen”*.

Bij het bepalen van de viscositeit van een vluchtige vloeistof is het noodzakelijk de metingen te verrichten met een gesloten viscosimeter. Verder is het veel waard, als de toestel beknopt is, zoodat hij eenvondig te hanteeren is en de temperatuur gemakkelijk in alle deelen constant te houden is, en als de vloeistof niet met kwik in aanraking komt; het gebruik van kwik is bij temperaturen beneden het vriespunt van deze vloeistof van zelf buitengesloten.

Bij de constructie van een apparaatje, hetwelk aan deze eischen zou voldoen, werd uitgegaan van den viscosimeter van OSTWALD [1]). Deze bestaat uit een *U*-vormige glazen buis met een wijd en een capillair been; de wijde buis is onderaan, de capillair van boven van een bolletje voorzien. De capillair mondt onderaan in een wijdere buis, die omgebogen in het onderste bolletje eindigt. De tijd wordt waargenomen, dien de vloeistof, welke het bovenste bolletje vult, noodig heeft om door de capillair naar het onderste bolletje te vloeien. De proef begint, als het vloeistofoppervlak een vernauwing boven den bol passeert, en eindigt, als het de capillair bereikt. Voor iedere bepaling wordt de vloeistof door de capillair naar boven gezogen of van de andere zijde opgeperst.

Allereerst werd nu getracht dezen viscosimeter tot een gesloten toestel te maken door de beide beenen van de *U*-buis van boven tot een *O* met elkaar te verbinden; de bedoeling was bij het gebruik de vloeistof telkens in het bovenste bolletje te verzamelen, eenvoudig door den toestel onderste boven te keeren.

Dit gelukte evenwel niet, omdat in dezen stand de vloeistof zich niet vereenigen wil, doordat vloeistof blijft staan in de wijde buis boven de capillair.

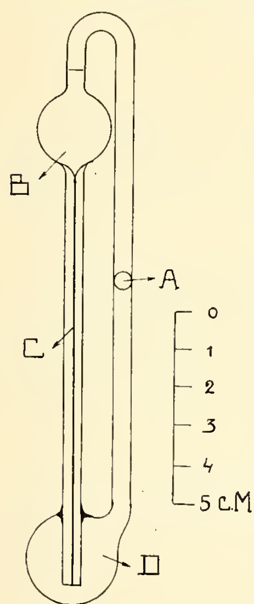
Daarom werd het onderste verzamelreservoir direct aan de capil-

[1]) W. OSTWALD, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, p. 195, 1893.

lair geblazen, en de wijde buis werd nu hieraan gelascht in de onmiddellijke nabijheid van de capillair. Hierdoor werd tevens ruimte gewonnen, want het gebogen gedeelte van de wijde buis verviel.

Nog bleef evenwel vloeistof boven de capillair staan, die een gemakkelijk terugstroomen belette. Bovendien bleek de doorstroomingstijd afhankelijk te zijn van de wijze, waarop de vloeistof langs den wand van den bol uit de capillair neerstroomde.

Ten slotte werd toen de capillair van een verlengstuk voorzien tot dicht bij den bodem van den bol (zie Figuur). Bij het omkeeren steekt nu het uiteinde van de capillair boven de vloeistof uit en het terugstroomen geschiedt zonder moeite. Tijdens de bepaling stroomt de vloeistof voortdurend onder het vloeistofoppervlak uit. Zooals de figuur doet zien, wordt bij het vervaardigen van den toestel de bol, nadat er een rond gat in is geblazen, over de capillair zelve heen geschoven en erop vastgesmolten. De eindvorm van het toestel is uit de teekening voldoende duidelijk. De vloeistof wordt door het spruitje *A* toegevoerd; na de vulling wordt dit afgesmolten. In omgekeerden stand vult de vloeistof den bol *B* en een gedeelte van de wijde buis. Wordt de viscosimeter nu weer rechtop gezet, dan loopt de vloeistof gedeeltelijk uit de wijde buis naar den bol, waar ze de capillair afsluit, tegelijkertijd begint de strooming door de capillair, men ziet den meniscus door de bovenste bocht heengaan; op het oogenblik, waarop de vloeistof een streep boven den bol *B* passeert, wordt een chronometer in beweging gebracht. Deze streep vervangt de vernauwing in Ostwald's viscosimeter, waarbij n.l. licht wat vloeistof blijft hangen. *B* stroomt door de capillair heen leeg en het horloge wordt stop gezet, wanneer de vloeistof in de capillair duikt. Daarna wordt alles weer onderste boven gekeerd en heel vlug loopt de bol dan leeg.



De viscosimeter wordt in een wijdere buis vastgezet, waarin een constant temperatuurbad wordt onderhouden; deze buis is zoo opgesteld, dat ze gemakkelijk omgedraaid kan worden.

Het geheele apparaat is niet langer dan 15 cM. en kan bij een keuze van een nauwere capillair of een grooteren bol nog wel iets korter genomen worden.

Er werden geen absolute bepalingen verricht. De doorstroomings-

tijden voor verschillende vloeistoffen werden vergeleken met die van water.

Met een grootere proefbuis werden eenige voorloopige bepalingen gedaan. Voor het definitieve toestel werden de maten zoo gekozen, dat bij de bepalingen van de viscositeit van normaal butaan een doorstroomingstijd van minstens 3 minuten verwacht kon worden. Bij de voorloopige bepalingen kwam een bezwaar aan het licht: de kleine bol was bij het omkeeren ten gevolge van de groote capillariteit van water niet gemakkelijk te vullen. Vloeistoffen als aether en alcohol leverden geen moeielijkheden. Het was te verwachten, dat in een veel nauwere buis de bepalingen met water onmogelijk zouden zijn. De ijking met water had hierbij dan ook plaats, voordat de *U*-buis gesloten werd, terwijl dus het apparaat gebruikt werd als een viscosimeter volgens Ostwald.

Invloed van de hoeveelheid vloeistof.

De doorstroomingstijd hangt af van de totale hoeveelheid vloeistof, in het toestel aanwezig. Hoe meer vloeistof toch, des te hooger staat in den ondersten bol het oppervlak en des te kleiner is de druk, waaronder de vloeistof doorstroomt.

Bij het gebruik van den viscosimeter van Ostwald worden van de verschillende vloeistoffen even groote volumina genomen: op die wijze wordt de invloed van de vulling van den viscosimeter geëlimineerd. Wanneer men den toestel met een vloeistof van hooge dampdrukking of een vloeibaar gas vult, is het moeilijk aan de voorwaarde van gelijk volume nauwkeurig te voldoen en is het dus noodig den invloed van het vloeistofvolume experimenteel na te gaan. Dit kan geschieden door voor een bepaalde vloeistof, bijvoorbeeld water, den doorstroomingstijd bij verschillende vullingen te bepalen. Kent men nu het gebruikte gewicht van een andere vloeistof en het soortelijk gewicht, dan is het totale volume bekend. Uit de verrichte bepalingen met water is dan af te leiden de doorstroomingstijd voor ditzelfde volume water. Uit de verhouding der doorstroomingstijden (t en t_w), volgt dan voor de verhouding der viscositeiten (η en η_w)

$$\eta : \eta_w = d\,t : d_w\,t_w\,.$$

Invloed van de capillariteit op den doorstroomingstijd.

Ten gevolge van de capillaire opzuiging is de druk niet die van het gemiddelde hoogteverschil, maar kleiner. Het is voldoende van deze correctie een schatting te maken.

Voor de stijghoogte h in een buis, die in een tweede is opgesteld, geldt de formule

$$h = \frac{2\sigma}{dg}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R-r_1}\right),$$

waarin σ de capillaire constante voorstelt, d de dichtheid, r den inwendigen straal van de eerste buis, r_1 den uitwendigen straal van de eerste buis, R den inwendigen straal van de tweede buis. Met behulp van deze formule werden nu voor eenige willekeurig aangenomen standen van de vloeistofoppervlakken gedurende de strooming de stijghoogten berekend; voorts werden geschat de volumina begrepen tusschen de aangenomen standen en met behulp daarvan de tijden verloopen tusschen het passeeren van die standen; deze tijden werden in den geheelen doorstroomtijd als eenheid uitgedrukt. Vervolgens werd de stijghoogte als functie van den tijd grafisch voorgesteld en daaruit de gemiddelde stijghoogte bepaald. Deze, gedeeld op de gemiddelde drukhoogte, geeft de correctie voor de capillariteit in percenten.

Voor water van 0° met $\sigma = 75.5$ werd gevonden: gemiddelde stijghoogte 0.034 cM.; de gemiddelde drukhoogte is 11.6 cM. dus de correctie 0.3 °/₀. Voor water van 30° met $\sigma = 71.0$ wordt ze eveneens 0.3 °/₀.

De stijghoogte van water in de capillair was bij 0° 8.0 cM., die van butaan bij dezelfde temperatuur 2.4 cM.; de correctie van den stroomingstijd wordt dus voor butaan 0.09 °/₀: deze mag in het gebruikte temperatuurgebied geacht worden constant te zijn.

Criterium van Reynolds.

Om de zekerheid te verkrijgen, dat de snelheid van de vloeistof beneden de kritische snelheid van Reynolds blijft, werd een schatting gemaakt. Het volume van den bovensten bol bedroeg ongeveer 3.5 cM^3; de diameter van de capillair D is 0.038 cM., de viscositeit η is ongeveer 0.002, de dichtheid d bij 0° is 0.60 en de doorstroomtijd 300 secunden. Met deze gegevens vindt men voor $\frac{Ddv}{\eta}$ de waarde 117, wat ver beneden de critische waarde van Reynolds (2000) blijft.

Bepalingen met water. Invloed van de temperatuur.

Het gebruikte water was dubbel gedistilleerd. Veel zorg werd er aan besteed om het stofvrij te houden. Het werd nu en dan ververscht, wat geen invloed van beteekenis op de uitkomsten had.

De viscosimeter was opgesteld in een waterbad, dat in circulatie gehouden werd met behulp van een wentelende schroef en op temperatuur door middel van een regelbaar aantal platinaspiralen, waar doorheen een electrische stroom werd gezonden. Alles was met

watten omwoeld, die gedeeltelijk verwijderd werden bij begin en einde van de tijdsbepaling. De temperatuur werd iedere minuut afgelezen. Het grootste verschil tijdens een waarneming was 0.07°, maar bij de tweede reeks gedurende 54 minuten nul.

Bij de metingen bij 0° stond de viscosimeter in ijs.

De beide uiteinden van de U-buis waren door losse buisjes afgedekt. Na iedere bepaling werd de vloeistof opgezogen met een waterstraalpomp.

I	temp.	tijd	II	temp.	tijd
31 Oct. '12	26.05	12 m. 11.4 s.	1 Nov.	26.48	12 m. 6.8 s.
	25.99	11.4		26.48	6.7
	26.03	11.6		26.48	6.2
	26.03	11.7		26.48	6.6
	26.05	11.2			
gemidd.	26.03	731.5 s.		26.48	726.6 s.
Gecorr. voor capill.		729.3 sec.			724.4 sec.

III	temp.	tijd	IV	temp.	tijd.
5 Nov.	0.00	24 min. 59.7 s.	7 Jan. '13	0.00	24 min. 57.2 s.
		59.7			57.2
		59.6			56.9
					57.0
					56.7
gemidd.	0.00	1499.7 s.		0.00	1497.0 s.

Gemidd. doorstroomingstijd bij 0° 1498.4 sec.

Gecorrigeerd voor capillariteit 1493.9 sec.

Soortel. gewicht van water bij 0° 0.9999, bij 26.48° 0.9967, bij 26.03° 0.9968.

$$\eta_0 : \eta_{26.48} = 1493{,}9 \times 0.9999 : 724{,}4 \times 0.9967 = 2.069$$

$$\eta_0 : \eta_{26.03} = 1494.0 \times 0.9999 : 729.3 \times 0.9968 = 2\ 055$$

Thorpe en Rodger [1]) geven voor de viscositeit van water op

bij	0°	0.01778
,,	25°	0.00891
,,	30°	0.007975

Bingham [2]) neemt de omgekeerde waarde van η aan als lineaire functie van de temperatuur. Uit de getallen van Thorpe en Rodger volgt:

[1]) Thorpe en Rodger, On the relations between the viscosity of liquids and their chemical nature. Phil. Trans 185 A, p. 449, 1894.

[2]) Eugene C. Bingham en Miss J. Peachy Harrison, Viskosität und Fluidität. Z. f. Physik Ch. 66, p. 1, 1909.

Eugene C. Bingham Viscosity and Fluidity, A Summary of Results. Phys. Rev. XXXV, p. 407, 1912; Phys. Rev. (2) I, p. 96, 1913.

$$\text{bij } 0^\circ \quad \frac{1}{\eta} = 56.2$$

„ 25° 112.0

„ 30° 125.4

Hieruit volgt:

$$\text{bij } 26.48^\circ \quad \frac{1}{\eta} = 115.97 \qquad \text{bij } 26.03 \quad 114.76$$

Voor de verhouding der viscositeiten bij 26.48° en 0° vinden we daaruit:

$$\frac{\eta_0}{\eta_{26.48}} = \frac{115.96}{56.2} = 2.063$$

Evenzoo:

$$\frac{\eta_0}{\eta_{26.03}} = \frac{114.76}{56.2} = 2.042.$$

Het gevonden getal bij 26.48 2.069 komt tot op minder dan $^1/_3$ % hiermede overeen, wat voldoende te achten is. De overeenstemming tusschen de beide andere getallen is iets minder goed (ongeveer 0.7 %) wat waarschijnlijk het gevolg is van het minder goede temperatuurevenwicht.

Invloed van de totale hoeveelheid water.

De bepalingen geschiedden alle bij 0°.

Er werden kleine hoeveelheden water toegevoegd of weggezogen. Na iedere reeks bepalingen werd de viscosimeter met water gewogen en na afloop de leege viscosimeter. Hieruit volgt het volume water bij iedere bepaling. Gewoonlijk werden twee metingen in iedere reeks gedaan. Het grootste verschil tusschen beide was 1,4 sec, bij een totalen tijd van 25 minuten, dus een verschil van minder dan 0.1 %.

De uitkomsten waren de volgende:

	gewicht water.	doorstroomingstijd.
10 Jan. 1913	3,24 gram	1470,3 sec.
10 „ 1913	3,53 „	1480,2 „
7 en 8 Jan.	4,06 „	1497,0 „
8 „	4,41 „	1516,3 „
11 „	4,42 „	1517,2 „
9 „	4,88 „	1528,3 „
9 „	5.24 „	1544,4 „

Grafisch voorgesteld geven deze getallen een gekromde lijn met een paar buigpunten. Indien het onderste reservoir cylindervormig ware, zou de kromme een hyperbool zijn, daar het product van

drukhoogte en doorstroomtijd standvastig is. De afwijkingen van den hyperboolvorm, welke de lijn vertoont, laten zich tot in bijzonderheden uit den onregelmatigen vorm van het onderreservoir (bol met zijdelings aangezette buis) verklaren.

Bepalingen met Normaal Butaan.

De zijspruit A werd in verbinding gebracht met het reservoir, waarin het, volgens de methode van GRIGNARD bereide, butaan bewaard werd [1]). Na leegpompen van den viscosimeter werd het butaan overgedistilleerd. Hiertoe werd de onderste bol afgekoeld in een mengsel van ijs en zout. Na de vulling werd het zijbuisje afgesmolten.

De bepalingen boven 0° gebeurden in een waterbad, als bij de bepalingen met water. De glazen mantel, bestaande uit twee over elkaar geschoven en met een caoutchoucring afgesloten buizen, werd met den viscosimeter meegedraaid. Deze zat er ingeklemd tusschen twee met een aantal gaten doorboorde kurken. Hooger dan 35° werden geen bepalingen verricht, omdat dan de inwendige druk een zeer onzekeren invloed gaat uitoefenen op het volume. De dampspanning van butaan bij 35° is 3,5 atmosfeer.

Bij 0° was de viscosimeter in een met ijs gevulde wijde reageerbuis gezet, die met een kurk gesloten was. Twee glazen buisjes, in een reep kurk gelakt, lieten in het ijs twee openingen vrij voor de waarneming van begin- en eindpunt. De reageerbuis stond vertikaal geheel in ijs, waarin ook twee buisjes ruimte lieten voor de waarneming. Na een bepaling werd de reageerbuis uit het ijs gelicht, omgekeerd en na de vulling van den bovensten bol weer op zijn plaats teruggebracht.

Ten slotte werd een bepaling verricht in een bad van kokend chloormethyl.

Op voorstel van professor KAMERLINGH ONNES werd hiertoe een bus van nieuwzilver geconstrueerd, waarin de viscosimeter in chloormethyl was opgehangen en omgedraaid kon worden. Tevens was het mogelijk den stand van de vloeistof in het bovenste bolletje waar te nemen. Bij dergelijke metingen bij lage temperaturen moet aanraking van lakverbindingen met de koude vloeistof vermeden worden. Niet alleen wordt hierdoor verontreiniging van de vloeistof voorkomen, maar ook wordt het barsten en losgaan van lak en kit door de koude verhinderd. Alle verbindingen bevinden zich dan ook in het deksel van de bus. De drie projecties zijn in

[1]) J. P. KUENEN. Comm. Phys. Lab. Leiden, No. 125, p. 4. 1911.

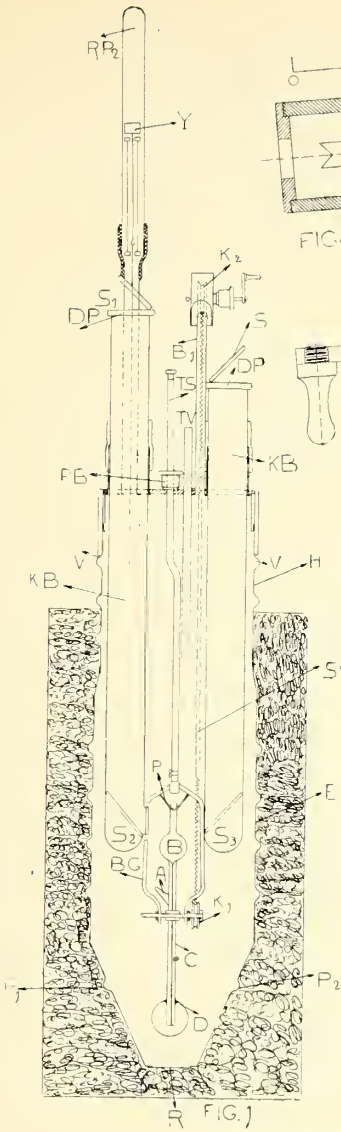


FIG. 1

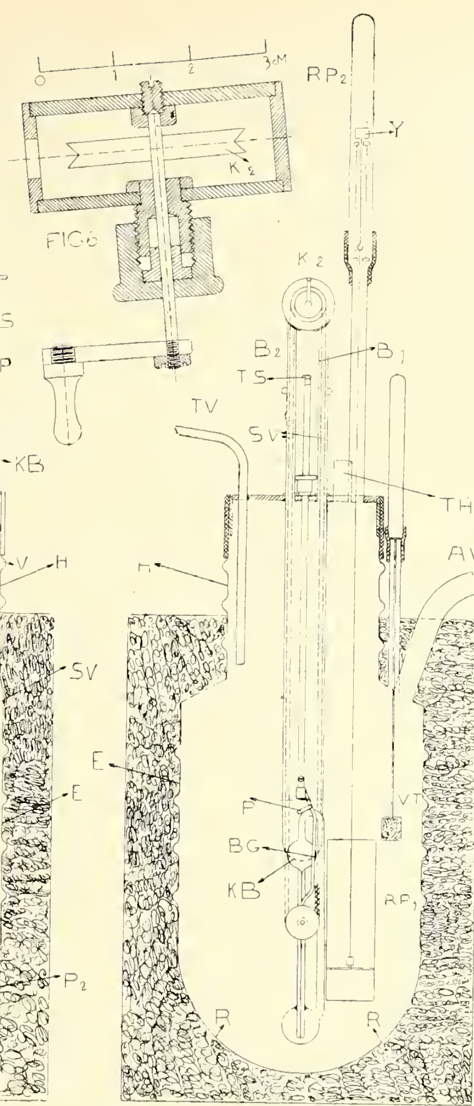


FIG. 2

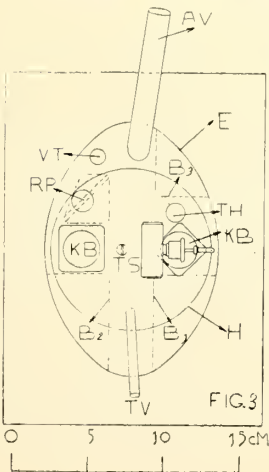
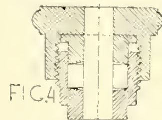


FIG. 3


FIG. 4

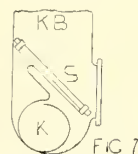


FIG. 7

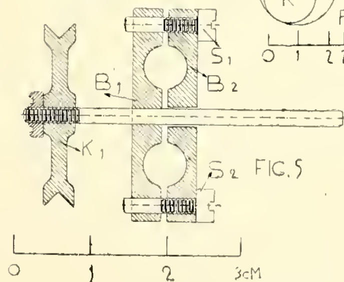


FIG. 5

fig. 1, 2 en 3 op $^1/_5$ van de ware grootte voorgesteld. De details fig. 4—6 zijn op ware grootte. De bus bestaat uit een hals H van cirkelvormige doorsnede, een wijder gedeelte, waarvan de doorsnede een ellips is E, en den bodem, die bestaat uit een halfcirkelvormig gebogen reep R, waarvan de diameter gelijk is aan de groote as van de ellips, en twee gebogen zijplaten P_1 en P_2, die de sluiting voltooien. De bus is voorzien van een aantal versterkingsringen r (noodig voor het werken bij lagen inwendigen druk) en staat in een met watten gevulde doos.

De viscosimeter hangt onder in de bus in een bengel BG, die bevestigd is aan een buis TS van nieuwzilver, die door een opening in het deksel boven de bus uitsteekt. Deze opening is door een pakkingbus PB (fig. 4) luchtdicht gesloten. De buis heeft een bocht, waardoor de opening in het deksel even buiten het midden komt te liggen, wat noodig is met het oog op de beschikbare ruimte. De buis kan in de pakkingbus op en neer geschoven worden.

De viscosimeter is draaibaar om een as (fig. 5). De twee met zijde omwikkelde buizen van den viscosimeter zitten geklemd tusschen twee blokken B_1 en B_2 met behulp van twee schroeven S_1 en S_2. B_1 is op de as vastgesoldeerd. De as is voorzien van een katrol K_1, die door middel van een spiraalveer zonder eind SV (fig. 1 en 2) gedreven wordt door een, boven het deksel van de bus in een luchtdichtsluitende doos opgestelde, tweede katrol K_2, waarvan de krukas door een pakkingbusje naar buiten uitsteekt (zie ook fig. 6). Om bij het draaien van de kruk geen last te hebben van de overige deelen van den toestel is deze katrol hoog opgesteld op twee buizen B_1 en B_2 die op het deksel zijn gesoldeerd en waardoorheen de spiraalveer loopt. De bengel is voorzien van een met zijde omwikkelde pal P, die doorslaan van den viscosimeter belet. Het draaien heeft plaats in een vlak evenwijdig aan de lange as van de ellips.

Om den viscosimeter te kunnen bekijken zijn in het deksel in de richting van de korte as van de ellips twee kijkbuizen KB bevestigd, die tot onder den bovensten bol van den viscosimeter reiken (fig. 1 en 3). (In fig. 2 is één buis, ten deele, aangegeven). Deze buizen zijn boven het deksel met dikke glazen dekplaten DP luchtdicht gesloten. Het licht van een gloeilamp valt door de spiegels S_1 en S_2 op den viscosimeter, die dan met behulp van de spiegels S_3 en S bekeken kan worden (fig. 1). De spiegels S_2 en S_3 (fig. 7) zijn bevestigd op een koperen kruis, dat gesoldeerd is aan een krul van koperdraad K, die steunt op den bodem van de kijkbuis en waarmee de spiegels gemakkelijk te richten zijn. Staan ze goed, dan wordt de krul met een weinig paraffine vastgezet. De kijkbuizen zijn tegenover

den spiegel voorzien van een vlakgeslepen zijopening, waarop met vischlijm een dekglaasje is gekit. Deze verbinding houdt zelfs in vloeibare lucht stand. Hiermee wordt bereikt, dat het licht door een planparallele vloeistoflaag valt, zoodat men het bolletje niet misvormd ziet. Om de vischlijmverbinding niet aan druk bloot te stellen zijn boven in de kijkbuizen nog openingen aangebracht (fig. 1). Door den viscosimeter met de trekstang TS op en neer te schuiven kan ingesteld worden op de streep of op het begin van de capillair. De spiraalveer blijft hierbij voortdurend gespannen.

Voorts bevat de bus nog

1°. een electromagnetisch gedreven roerpomp RP (fig. 2 en fig. 3; in fig. 1 ten deele). De ijzeren kern IJ wordt op en neer bewogen door een electromagneet rondom de buis RP_2. De bodem van den pompcilinder RP_1 en de zuiger zijn van geschikte kleppen voorzien, draaibaar om een asje, dat in fig. 3 is voorgesteld door een dubbele stippellijn. Hier is ook de vorm van den cilinder geteekend.

2°. een vlotter VT, die de hoogte van de kokende vloeistof aangeeft.

3°. een platina-weerstandsthermometer, waarvan alleen aangegeven is de buis in het deksel, waarin hij vastgelakt is: TH (fig. 2 en 3).

4°. een toevoerbuis voor de vloeistof TV, die na de vulling afgesloten wordt.

5°. een afvoerbuis voor den damp AV, voor het werken bij lagen druk.

6°. drie busjes B_1, B_2 en B_3 (fig. 3) die de overtollige ruimte opvullen, wat een belangrijke besparing aan vloeistof en arbeid oplevert.

Bij de proefneming bleek deze cryostaat in elk opzicht aan zijn doel te beantwoorden: de duidelijkheid der aflezing liet niets te wenschen over. Evenwel bleek het volume van het butaan door inkrimping zooveel verminderd te zijn, dat het moeielijk was in den omgekeerden stand van den viscosimeter voldoenden druk te krijgen, om de achtergebleven vloeistof uit de capillair te drijven. Slechts één bepaling gelukte. Later hopen we uitvoeriger bepalingen bij lage temperaturen te kunnen mededeelen.

De uitkomsten zijn in de tabel vereenigd.

De vloeistofdichtheden werden met een dilatometer gemeten.

temp.	tijd	gecorrigeerd	dichtheid	
34.5°	235.5	235.2	0.556	0.00153
18.5°	258.5	258.2	0.577	199
0.0	291.8	291.5	0.601	207
—23.6	352.6	352.3	0.631	265

De berekening van η uit de gegevens wordt duidelijk uit het volgende voorbeeld.

De viscosimeter woog gevuld 16.78 gr. en leeg 14.26 gr.

Er was dus 2.52 gram met een volume van 4.19 cM^3.

De doorstroomingstijd van 4.19 cM^3 water bij 0° is 1503.4 sec. (volgens de tabel op blz. 27), van het butaan 291.8 sec.

Gecorrigeerd voor capillariteit worden deze tijden 1498.9 en 291.5.

$$\eta_w = 0.01778\,^{1)} \text{ dus } \eta_b = 0.01778 \frac{0.601 \times 291\;5}{1498.9 \times 0.9999} = 0.00207$$

THORPE en RODGER (p. 590) geven op voor de viscositeit bij het kookpunt

normaal	pentaan	$\eta \times 10^5$	200	isopentaan	203
,,	hexaan		204	isohexaan	205
,,	heptaan		199	isoheptaan	198
,,	octaan		198		

Daar het kookpunt van butaan even beneden 0° ligt, zoo sluit zich de door ons gevonden waarde van η goed bij die van de overige koolwaterstoffen aan.

Physiologie. — De Heer HAMBURGER biedt eene mededeeling aan van Dr. E. LAQUEUR getiteld: *„Snelheid der darmbewegingen bij verschillende zoogdieren."* (Met medewerking van den Heer W. R. VAN DER MEER Med. Stud.).

(Mede aangeboden door den Heer PEKELHARING).

Het is algemeen bekend, dat de stofwisseling van de kleinere zoogdierrassen intensiever is dan die van de grootere soorten. Niet alleen nemen de kleinere rassen relatief meer voedsel op, doch zij hebben ook *vaker* behoefte aan voedselopname. Om dit laatste feit te verklaren moet men aannemen, dat bij de kleine diersoorten het voedsel sneller het maagdarmkanaal passeert dan bij grootere. Hiervoor spreekt ook het feit, dat kleinere diersoorten vaker defaeceeren dan grootere. De snelheid, waarmede het voedsel het darmkanaal doorloopt, is zeker afhankelijk van de snelheid der darmbewegingen.

In het algemeen zijn de bewegingen der grootere zoogdieren langzaam en log in vergelijking met de bewegingen der kleinere soorten. Het vraagstuk van de snelheid der darmbewegingen is des te belangrijker, omdat het niet schijnt vast te staan of de zoo juist genoemde eigenschap, die voor de dwarsgestreepte spieren, geldt ook bij de gladde spiervezels gevonden wordt.

Reeds direct na het openen van de buikholte treft het, dat inderdaad

1) THORPE en RODGER l. c. p. 449.

bij de kleine zoogdieren (bv. rat en muis) de bewegingen van maag en darmkanaal veel sneller zijn dan bij het konijn bijv. Nog duidelijker wordt het verschil, wanneer men een darmlis exstirpeert en zich laat bewegen in een daarvoor geschikte warme en met O_2 verzadigde zoutoplossing (b.v. die welke door TYRODE is aangegeven).

Dit verschil nader te onderzoeken is het doel van dit onderzoek. Hiertoe werd gebruik gemaakt van de methode, waarmede MAGNUS de eigenschappen van den „overlevenden" darm heeft bestudeerd. Gelijk bekend, hing hij een stukje darm in een oplossing van 37°. waardoor een zuurstofstroom gevoerd werd. De contracties van de overlangse spiervezels werden op een hefboom overgebracht en geregistreerd. Bij darmen van kleinere dieren is dit vaak moeilijk, aangezien de absolute kracht van de darmmusculatuur slechts klein is. Wij hebben de darmbewegingen van 8 soorten zoogdieren nagegaan (muis, rat, cavia, konijn, kat, hond, varken, rund) en wel bijna steeds aan duodenum en ileum [1]).

Ook al kan men de contracties van het geïsoleerde stuk darm niet op één lijn stellen met de bewegingen zooals zij normaliter in het lichaam plaats vinden, zoo moet men toch aannemen, dat men bepaalde eigenschappen van den levenden darm aan den geïsoleerden darm kan bestudeeren.

De resultaten, bij de 2 laatstgenoemde diersoorten verkregen, staan niet geheel vast, daar het ons niet gelukt is de darmbewegingen van deze, op het abattoir geslachte dieren langen tijd achtereen te bestudeeren. Bij de dieren, welke op het laboratorium gedood werden, was dit wel het geval. Wellicht is het moeilijker de darmen van varken en rund met hun dikken wand voldoende met O_2 te spijzigen. Hierbij komt, dat de darmen van de geslachte dieren niet dadelijk na den dood in een zuurstofstroom gebracht kunnen worden. Immers de darmen moeten eerst van het abattoir naar het laboratorium vervoerd worden. Dit geschiedde zoo voorzichtig mogelijk in een z.g. Thermosflesch (DEWAR's flesch), welke met Tyrode-oplossing van 37° en met zuurstof verzadigd gevuld was. Op deze wijze was het ons mogelijk afkoeling van den darm te voorkomen.

In het algemeen zijn de bewegingen van het duodenum iets sneller dan die van het ileum. Op deze plaats willen wij echter alleen de gemiddelde waarden, welke wij verkregen, vermelden; de grenswaarden staan niet absoluut vast.

[1]) Door de vriendelijkheid van Professor C F. A. KOCH, wien ik daarvoor ook op deze plaats mijn besten dank breng, is het mogelijk geweest stukjes darm, die door operatie moesten verwijderd worden, te onderzoeken. Tot nu toe evenwel konden ons slechts stukken coecum en processus vermiformis worden verstrekt; beide gedeelten vertoonden zeer langzame bewegingen.

I. Darmbewegingen van verschillende diersoorten.

Dier	Per minuut
muis	32—48
rat	28--35
cavia	26—34
konijn	11—14
kat	10—12
hond	7—11
varken	? 5
rund	? 8

II. Na de voorafgaande opmerkingen (invloed van de grootte van het dier) was het niet onmogelijk, dat de leeftijd van het dier een invloed op de snelheid der darmbewegingen zou hebben. Men zou dan verwachten, dat de darmen van een jong dier zich sneller zouden bewegen dan die van een ouder dier van dezelfde soort.

Het resultaat dezer proeven is, dat slechts de darmen van de allerjongste dieren zich iets sneller bewegen. Een konijn van 88 gram (3 dagen oud) bv. had 16—18 darmbewegingen in de minuut. Een konijn van 235 gram (3 weken oud) had 14 bewegingen per minuut d. i. bijna hetzelfde aantal als men bij volwassen dieren vindt.

III. Tot nog toe is geen steun gevonden voor de meening, dat kleine doch volwassen individuen van een bepaalde soort snellere darmbewegingen hebben dan groote individuen van dezelfde soort.

Dat niet de grootte of de leeftijd, doch wel de soort van het individu invloed uitoefent op de snelheid der darmbewegingen, blijkt uit de volgende proef.

De darm van een half volwassen rat van 86 gram (d. w. z. even zwaar als het bovengenoemde konijn van 3 dagen) zoowel als de darm van een 9 × zwaardere cavia (777 gr.) contraheerden precies tweemaal zoo snel als de darm van het konijn (rat en cavia 35, konijn 16—18 p. m.).

Door de meting van de lengte der spiervezels en door physiologische proeven, is wellicht uit te maken wat de oorzaken van deze verschillen zijn.

Aan deze feiten knoopen zich een aantal vragen vast. Ten eerste moeten de bewegingen van de verschillende deelen van maag- en darmkanaal met elkaar vergeleken worden. Ook moeten vogels en koudbloedige dieren onderzocht worden. Gedeeltelijk hebben wij deze proeven reeds verricht. Hierbij moet men niet alleen de snelheid der

darmbewegingen bestudeeren, doch daarnaast moet nagegaan worden, hoeveel arbeid door den darm verricht wordt.

Kortom niet alleen de vergelijkende anatomie, doch ook de *mechanische functie* van den darm moet bij de verschillende diersoorten en de verschillende deelen van het maagdarmkanaal *vergelijkend* onderzocht worden.

Physiologisch Laboratorium der Rijksuniversiteit te Groningen. Februari 1913.

Anatomie. — De Heer Bolk biedt eene mededeeling aan van de Heeren C. T. van Valkenburg en L. H. J. Mestrom: „*De optische centra van een anophthalmos.*"

(Mede aangeboden door den Heer Winkler).

Door den Geneesheer-Directeur van het krankzinnigengesticht Maasoord, Dr. Vos, kwam het Centraal Instituut voor Hersenonderzoek in het bezit van de hersenen van een vrouwelijke anophthalmos, die op *volwassen* leeftijd gestorven was. Zij was bovendien idioot.

Het aantal onderzoekingen van het centrale zenuwstelsel in gevallen van congenitale anophthalmie is zeer bescheiden. Ook — zelfs ten opzichte van het centraal-optische stelsel — niet volledig. Bovendien werden uit het partieel onderzoek van één enkel geval soms zeer algemeene conclusies getrokken (Bolton). Daarom schijnt ons de mededeeling der vondsten aan een nieuw geval niet ongewenscht. Wij deelen deze zeer in het kort hieronder mede.

1. *Corpus quadrigeminum anticum* beiderzijds platter dan normaal;
2. *Pulvinar thalami optici* in sagittale richting korter dan normaal;
3. *Corpus geniculatum externum* bijna geheel zonder de basale welving;

4. *Achterhoofdskwabben*: Behalve de overblijfselen eener chronische leptomeningitis, (die op andere groote-hersendeelen nog duidelijker bestaan) vertoonen beide lobi occipitales eene iets te geringe ontwikkeling. Ofschoon het cerebellum in sagittale richting geheel bedekt is, ziet men het middenstuk van het dorsale oppervlak der kleine hersenen meer dan normaal bloot liggen tengevolge van het caudale uiteenwijken der beide Gr. H-hemisfeeren. Deze laatste loopen eenigszins puntig toe. De mediobasale wanden der achterhoofdslobben zijn dan ook korter dan gewoon. De configuratie der sulci en gyri aldaar valt binnen de grenzen der fysiologische variatie. De sulc. calcarinus links slaat zich om den rand van de occipitale pool

heen, rechts eindigt hij kort vóór deze pool T-vormig. Op de convexe zijde vindt men beiderzijds de resten van een sulcus lunatus.

Microscopisch onderzoek. Alle, bovengenoemde, linksgelegen optische centra werden onderzocht aan Pal-praeparaten en volgens VAN GIESON gekleurde sneden. De rechtsgelegene werden volgens NISSL gekleurd (paraffine insluiting, toluidineblauw), de calcarinastreek partieel. De resultaten zijn de volgende:

1. *Corpus quadrigeminum anticum.* Door het ontbreken der optische vezels van den tractus opticus is dit ganglion mergarmer. Wellicht betreft deze armoede voor een deel de oppervlakkige laag (stratum zonale); stellig niet in belangrijke mate, misschien in 't geheel niet. Dit komt overeen met wat CAJAL [1]) aan embryonale praeparaten vaststelde, en met 't geen een onzer uit een pathologisch geval concludeerde [2]), in strijd met de algemeen heerschende meening hieromtrent. Daarentegen is de volgende merglaag (stratum opticum) minder rijk aan vezels; deze stammen dus voor een goed deel uit den nervus, resp. tractus opticus. Aan cel-praeparaten (v. GIESON, NISSL) kan geen duidelijk verschil met normale sneden worden vastgesteld.

2. *Pulvinar thalami optici.* Stellig is de kern in haar geheel kleiner. Het is echter zeer moeielijk aan te geven welke anatomische kategorie van vezels is weggevallen. De lange radiaire vezels zijn fraai ontwikkeld, ze begeven zich duidelijk in de capsula interna retrolenticularis, behooren dus naar alle waarschijnlijkheid tot het projektiestelsel van de groote hersenschors. De cellen zien er gezond uit in het midden der kern en in 't mediale deel. Mogelijk zijn in het lateroventrale deel de cellen iets naar elkaar getrokken en bevindt zich daar eene te rijke verzameling glia-elementen. Een celverlies kunnen we *niet aantoonen.*

Corpus geniculatum externum. Het werd gesneden ongeveer evenwijdig aan den intredenden tractus opticus. Door de ontbrekende ventrale welving is van een „hilus'' haast geen spoor te bemerken. Van een merghoudend tractus- resp. retina-gedeelte is natuurlijk geen sprake; ook voor zoover dit in normale praeparaten grijs is, kan men bij deze anophthalmos eene volumevermindering van belang waarnemen. Het frontale deel van het ganglion mist dus de verspreide dikke bundels mergvezels, die men in frontale sneden als blokjes te midden van het fijnere vezelnetwerk ziet liggen; het ventrale de instralende vezels. De merglamellen zijn duidelijk, op de gewone wijze gerangschikt. Ze bevatten evenwel wat minder vezels

---

[1]) S. R. Y CAJAL. Textura del sistema nervioso, 1904. II, I. p. 477.

[2]) v. VALKENBURG Contribution à l'étude d. l. substance blanche temporo-occipitale de l'homme, Psych. e. Neurol. Bladen. 1911.

dan in het gezonde ganglion. Aangezien wij ook in normale praeparaten in het retina- resp. tractus-deel de „kleinste Elemente" van VON MONAKOW niet kunnen vinden, vervalt de vraag of deze verdwenen zijn. Gliacellen ziet men er wel, in normaal aantal naar het schijnt, en dichter opeen dan bij den gezonde. In het eigenlijke ganglion vindt men zoowel den nucleus principalis (Hauptkern) als den nucleus magnocellularis (ventraler Kranz grosser Elemente) resp. naar de nomenclatuur van MALONE[1]) en MONAKOW.[2]) Wellicht zijn de cellen van den eerste iets kleiner dan normaal, de laatste gewoon van grootte. Pathologisch uiterlijk hebben geen van beide celsoorten. Alleen liggen ze duidelijk te dicht opeen. Deze samendringing uit zich in de verkleining van het geheele ganglion tot op ongeveer $^2/_3$ of minder van zijn normale grootte. De dorsaal- en lateraal van het C. g. e. liggende mergvezels (driehoekig veld van Wernicke en lateraal merg) zien er geheel normaal uit, zijn alleen, in overeenstemming met de verkleining van het ganglion, gereduceerd.

4. *Achterhoofdskwab.* Deze werd — links — gesneden van de dwarsvlakte door de samenvloeiing van sulcus calcarinus en sulcus parieto-occipitalis af achterwaarts. De sagittale strata om den achterhoorn van den ventrikel zijn aanwezig, normaal gekleurd, te smal en gerekt; er bestaat een matige ventrikelverwijding. Deze openbaart zich o. a. ook hierin, dat de hersenkamer zich spleetvormig voortzet in mediale richting ventraal van de onderlip van den sulcus calcarinus. De calcar avis is goed ontwikkeld. Ongeveer op de helft van den sulc. calcarinus — achter het samenvloeiingspunt met den sulc. parieto-occipitalis — blijkt een overgangswinding te bestaan (cuneolinguale plooi), wier schors niet het typische kenmerk der calcarinabegrenzing draagt: de streep van VICQ D'AZYR. Wat deze streep betreft, die aan het betreffende schorsdeel een naam heeft geschonken (area striata), zij strekt zich op alle sneden over een deel, distaal over de geheele begrenzing der calcarina uit en bereikt juist de achterhoofdspool. De bijgevoegde figuren vertoonen op normale grootte haar uitbreiding. De genoemde onderbreking door de cuneolinguale overgangswinding ligt tusschen figuur 2 en 3. Uit de afbeeldingen ziet men bovendien, dat de sulcus calcarinus, met name in zijn distale deel zeer weinig diep is. In verband daarmede is de lengte van VICQ D'AZYR's streep aanzienlijk kleiner dan normaal op elke doorsnede.

Dit, gevoegd bij de verkorting van den lob. occipitalis, bewijst dus eene vrij aanzienlijke vermindering harer extensiteit.

---

[1]) MALONE: Ueber die Kerne des menschlichen Diencephalon. Abhdln d. k. preuss. Akad. d. Wiss. Physik.-Math. Klasse, 1910.

[2]) v. MONAKOW: Gehirnpathologie.

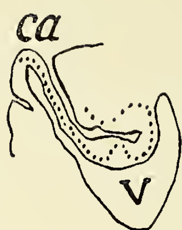


Fig. 1. Onmiddellijk achter de vereeniging van Sulcus calcarinus en sulc. parieto-occipitalis.



Fig. 2. 6 mm. achter fig. 1.



Fig. 3. $1^1/_2$ cm. achter fig. 2.



Fig. 4. $6^1/_2$ mm. achter fig. 3.



Fig. 5. 3 mm. achter fig. 4.



Fig. 6. 4 mm. achter fig. 5; achterhoofdspool.

V = Ventrikel (achterhoorn).
Ca = Sulcus calcarinus.

Het vezelgehalte der schors, zoowel om den sulcus calcarinus als op het overige occipitale deel, vonden wij normaal.

De cellen der schors vertoonen in de area striata geen verandering, noch individueel, noch in hare rangschikking tot lagen.

Het is ons daarentegen opgevallen dat in de onmiddellijke nabijheid van de area striata (veld 17 Brodmann) het schorsveld (18 Brodmann) minder fraaie ontwikkeling vertoont in zijn groote supragranulaire pyramiden, dan men normaal ziet. Ook in vergelijking met overeenkomstige sneden door deze streek van een niet-blinden idioot blijft dit verschil bestaan. —

Wanneer wij onze vondsten samenvatten, dan blijken de primair-optische centra de veranderingen te vertoonen, die typisch zijn voor de gevolgen van beiderzijdsche vroegtijdige enucleatie beider oogbollen. Daarbij is dat deel dezer kernen, dat met de groote hersenschors in betrekking staat, hoezeer ook verkleind, in wezen niet veranderd. Geheel overeenkomstig met hetgeen men op dezen grond zou verwachten is de nucleocorticale verbinding in volume — door kleinheid der samenstellende vezelelementen — wel is waar ver-

minderd, maar zeer duidelijk aanwezig. Evenzoo gedraagt zich de regio calcarina, zoo niet uitsluitend (volgens onze meening) dan toch zeer overwegend (WINKLER [1]) de eindigingsplaats der geniculo-corticale vezels. Ze is in extensiteit, in elke richting gereduceerd, maar van bouw geheel normaal.

Deze vondst staat volkomen tegenover die van BOLTON [2]) die voor bepaalde lagen een aanmerkelijke verkleining aangeeft, en bovendien bij anophthalmie een verkorting der area striata in sagittale richting tot op de helft aanneemt. In zijn ééne geval (p. 203) strekte deze zich niet verder dan tot halverwege den sulc. calcarinus, voorzoover deze den cuneus ventraal begrenst, uit. Zooals men uit de teekeningen ziet, voldoet onze anophthalmos geenszins aan deze voorwaarde; de fotografieën der Nissl-praeparaten bewijzen voor het celgehalte eveneens 't geen wij boven meedeelden. Dit laatste is behalve met BOLTON's aangifte, eveneens in strijd met LEONOWA's [3]) desbetreffende vondsten. Deze schrijfster, die over meer gevallen beschikte, onderzocht echter alleen maar zeer jonge kinderen, tot hoogstens 2 maanden oud. Wij meenen dat ons geval een grooter bewijzende waarde toekomt.

Welke beteekenis moet worden gehecht aan de betrekkelijk minder fraaie en volledige ontwikkeling der groote supragranulaire pyramidecellen in veld 18 kunnen wij niet met zekerheid vaststellen. Het is bekend dat Engelsche onderzoekers (CAMPBELL, MOTT, BOLTON) gewoon zijn deze schorsstreek als de visuo-psychic area in het bijzonder te onderscheiden. Al moge men — o. i. terecht — ook huiverig zijn zulk eene localiseerende nomenclatuur op bepaalde schorsgedeelten toe te passen, het ligt al te zeer voor de hand om aan te nemen dat veld 18 van zeer nabij betrokken is bij de optische indrukken, die in elk geval voor het allergrootste deel in zijn onmiddellijke nabijheid — veld 17 — worden opgenomen.

In dezen gedachtenloop zou het dan verklaarbaar zijn dat elementen, normalerwijs deelnemend aan het vasthouden of verwerken etc. van optische, eventueel gemodificeerde, prikkels, doch die door het bestaan der anophthalmie het voornaamste deel hunner werkzaamheid niet kunnen uitoefenen, de sporen daarvan in hun bouw vertoonen. Dat juist *deze* alleen onder het levenslang gemis aan optische werk-

[1]) WINKLER: Over gelocaliseerde atrofie i. h corp. geniculatum. Versl. K. Ak. v. Wetensch. 1912, bldz 714.

[2]) BOLTON: The exact histological localisation of the visual area of the human cerebral cortex. Philos. Transact. R. S. of London, Series B. vol. 193, p.p. 165—222.

[3]) LEONOWA: Beitr. z. Kenntniss der secund. Veränder. der prim. opt. Centren u. Bahnen u. s. w. Arch. f. Psych. Bd. 28, S. 53, 1896.

zaamheid van het organisme het meest schijnen te lijden, zou men dan moeten toeschrijven, 't zij aan hare groote vulnerabiliteit (in verband ook wellicht met haar latere, embryogenetische rijping), 't zij aan het feit dat juist door hare grootte histologische veranderingen er eerder zichtbaar zijn. Een feit is 't althans dat wij, zooals boven werd vermeld, aan de cellen van veld 17 zelf geen pathologische eigenschappen konden ontdekken.

Scheikunde. — De Heer Van der Waals biedt namens den Heer A. Smits een mededeeling aan: *„De stelsels fosfor en cyaan".*

(Mede aangeboden door den Heer Holleman).

Zooals reeds werd medegedeeld [1]) is vastgesteld kunnen worden, dat de dampspanningskromme van vloeibaren witten fosfor *niet* het metastabiele verlengde zijn kan van de damspanningslijn van gesmolten rooden fosfor. Dit feit is geheel in overeenstemming met de omstandigheid, dat zich uit de bepalingen van Aston en Ramsay [2]) omtrent de oppervlaktespanning laat berekenen, dat de vloeibare witte fosfor bij ± 422° kritisch worden moet.

Ten gevolge van het bestaan van dit kritisch punt doet zich nu het bijzonder interessante geval voor, dat de P,T-figuur voor den witten fosfor elk verband met die voor den violetten en rooden mist. Voor de modificaties cyaan en paracyaan geldt precies hetzelfde en wat het merkwaardigste is, is dit, dat, wat bij den fosfor slechts indirect uit het experiment volgt, bij het stelsel cyaan gemakkelijk is te realiseeren en omgekeerd. Het kritisch punt van den vloeibaren witten fosfor beneden het smeltpunt van de roode modificatie is niet te realiseeren, maar volgt uit de dampspanningskromme en uit de oppervlaktespanning; het kritisch punt van cyaan daarentegen is gemakkelijk waar te nemen en ligt bij 126.5° en een druk van 58.2 atmosferen.

Omgekeerd is het smeltpunt onder den dampdruk van den rooden fosfor, hoewel niet gemakkelijk, toch te bepalen bij 588.°5 en 42 atmosferen, terwijl van het paracyaan, dat de stabiele modificatie vertegenwoordigt en dus boven 460° met den rooden fosfor vergelijkbaar is, het smeltpunt niet te verwezenlijken is, daar paracyaan, vóór dat deze temperatuur is bereikt, ontleedt. Hieruit volgt dus, dat de stelsels fosfor en cyaan elkaar op zeer gelukkige wijze aanvullen. Daar

[1]) Verslag Kon. Akad. v. Wet. 30 Nov. 1912, 753.

[2]) Journ. Chem. Soc. **65**, 173 (1894).

dit door mij werd vermoed, heb ik het stelsel cyaan aan den Heer Terwen ter onderzoek opgedragen, met het doel, om uit te maken, of men bij het stelsel cyaan, evenals bij den fosfor met innerlijke evenwichten te doen heeft.

Een eerste vereischte daarbij was te beschikken over cyaan van groote zuiverheid en juist dit gedeelte van het onderzoek leverde zeer moeilijk te overwinnen bezwaren op. Bij de bereiding van cyaan wordt steeds een deel ontleed, en tengevolge daarvan is het product stikstofhoudend. Het verwijderen van deze stikstof leverde nu groote moeilijkheden op en eerst na langen moeitevollen arbeid, waarbij het vaste cyaan aan herhaalde gefractioneerde sublimatie werd onderworpen, gelukte het eindelijk cyaan van zóó groote zuiverheid te verkrijgen, dat het onderzoek omtrent de komplexiteit van cyaan kon worden aangevangen. Het resultaat beloonde de moeite.

De komplexiteit werd, evenals dit bij den fosfor geschiedde, nagegaan door bepaling van stollingskrommen onder *volkomen* dezelfde omstandigheden tijdens de stolling. Het verschil bij de opeenvolgende proeven bestond alleen hierin, dat in het eene geval de vloeistof van te voren langzaam en in het andere geval snel van hoogere temperatuur was afgekoeld.

Evenals verwacht werd was het resultaat, dat bij langzame voorafgaande afkoeling een stollijn met volkomen horizontaal tusschenstuk optrad, terwijl dit ontbrak, wanneer van te voren snel werd afgekoeld. Het begin-stolpunt kon in dit laatste geval 0.°5 worden verhoogd. Het resultaat was dus qualitatief hetzelfde als bij den fosfor en laat met duidelijkheid zien, dat zuiver vloeibaar cyaan uit verschillende molecuulsoorten is opgebouwd, die zich bij langzaam werken met elkaar in evenwicht stellen. Ofschoon vast cyaan tengevolge van zijn klein warmtegeleidingsvermogen bij de bepaling der opwarmingskrommen geen betrouwbare resultaten opleverde, mogen wij zonder eenigen twijfel aannemen dat, wat voor de vloeistofphase geldt, ook voor de vaste phase gelden zal, al is het op minder duidelijk aan te toonen wijze.

Het is overigens duidelijk, dat het voor ons doel voldoende is de komplexiteit van een der phasen aan te toonen, zoodat het geen bezwaar is, dat paracyaan voor een onderzoek omtrent zijn innerlijke samengesteldheid absoluut niet toegankelijk is.

Op grond van het verkregen resultaat kunnen wij dus besluiten, dat fosfor en cyaan inderdaad volkomen vergelijkbare stelsels zijn.

Voordat wij nu overgaan tot een bespreking van de pseudostelsels, waarin de unaire stelsels fosfor resp. cyaan thuis behooren, is het

wel de moeite waard te vermelden hoe BAKHUIS ROOZEBOOM [1]) zich heeft uitgelaten naar aanleiding van de punten van overeenkomst tusschen beide genoemde stelsels.

„Das Gas unterscheidet sich weiter vom *Phosphor* darin, dass kein Schmelzpunkt der polymeren Form (Paracyan) bekannt ist. Praktisch ist es unmöglich, einen solchen zu erreichen, weil das Paracyan sich oberhalb 600° stark zersetzt".

„Es erhebt sich gleichwohl die interessante Frage, ob — falls diese Zersetzung ausgeblieben wäre — ein Schmelzpunkt hätte erreicht werden können".

„Eine Umwandlung des Paracyans in die gewöhnliche Flüssigkeit ist natürlich unmöglich, weil ihr kritischer Punkt bei 124° liegt. Wohl aber wäre eine Umwandlung oberhalb 640°, also unter grössere Druck als 1 Am.) in eine polymere Flüssigkeit denkbar".

„In solchen Fällen besteht also kein kontinuierlicher Uebergang zwischen den beiden Flüssigkeiten. Dadurch stehen die verschiedenen festen Phasen eigentlich nicht mehr im Verhältnis der Monotropie zu einander, sondern die polymere Form verhält sich als ein besonderer Körper". En in een noot op dezelfde bladzijde schrijft hij: „Es ist sogar fraglich, ob nicht auch der Phosphor noch zu dieser Kategorie gehört, denn ein kontinuierlicher Uebergang zwischen dem gewöhnlichen flüssigen Phosphor, und der Schmelze des roten, ist noch nicht konstatiert".

Wij zien hieruit, dat het probleem, waarom het hier gaat BAKHUIS ROOZEBOOM zéér interesseerde en dat hij het eigenaardige ervan reeds duidelijk heeft aangegeven.

BAKHUIS ROOZEBOOM wees er op, dat elk verband tusschen de beide modificaties van de stof cyaan ontbreekt en dat men hier dientengevolge eigenlijk niet meer van monotropie spreken kan. Thans zien wij dit echter anders in. Het is waar, de lijnen voor het innerlijke evenwicht in de verschillende phasen van cyaan en paracyaan missen elk verband en toch weten wij, dat er allerlei verschijnselen bekend zijn, die wel degelijk op een verband tusschen cyaan en paracyaan wijzen; zoo geeft bv. de damp van paracyaan bij afkoeling cyaan en uit den damp van vloeibaar of vast cyaan kan bij verhitting op hooge temperatuur paracyaan verkregen worden. Er is dus wel degelijk verband, doch deze samenhang kon vroeger niet worden aangegeven, en zoo stond het ook met den fosfor. De theorie der allotropie wijst ook hier weer den weg. De stelsels *fosfor en cyaan* zijn, zooals het experiment heeft aangetoond, pseudostelsels en het is voorloopig voldoende om aan te nemen, dat elk van deze stelsels

[1]) Lehrbuch Heterog. Gleichgewichte, 176.

uit twee molecuulsoorten is opgebouwd. Nu is er reeds vroeger op gewezen, dat men kan verwachten, dat het pseudostelsel van fosfor tot het type aether-anthrachinon zal behooren, en het zelfde geldt voor het pseudo stelsel cyaan.

Bespreken wij eerst het stelsel fosfor, dan is gemakkelijk aan te toonen, dat door het bestaan van twee kritische eindpunten in het pseudostelsel $\alpha P - \beta P$ het eigenaardige gedrag van den fosfor uiterst eenvoudig kan worden verklaard. In Fig 1 is in de eerste plaats

Fig. 1.

aangegeven de PT-projectie van het pseudobinaire stelsel $\alpha P - \beta P$. De punten p en q geven de kritische eindpunten aan en het eenige, wat deze PT-figuur iets minder eenvoudig maakt dan die voor aether-anthrachinon is dit, dat de driephasenlijn qo, die betrekking heeft op het evenwicht tusschen roode mengkristallen, vloeistof en damp, bij o overgaat in de driephasenlijn cb, die voor de koëxistentie tusschen violette mengkristallen, vloeistof en damp geldt.

Trekt men deze laatste driephasenlijnen naar lagere temperaturen metastabiel door, dan moet deze lijn in een metastabiel kritisch eindpunt q' eindigen. Van het tripelpunt O gaan nog twee andere driephasenlijnen uit, waarvan OU op het evenwicht tusschen violette mengkristallen, roode mengkristallen en damp betrekking heeft. Hier mede is het bijzondere van de PT-figuur van het pseudostelsel besproken. Teekenen wij nu in deze fig. de PT-lijnen van het unaire stelsel, dan krijgen wij het volgende. De dampspanningslijn van den vloeibaren witten fosfor, die als een onverzadigde oplossing moet worden beschouwd, ligt onder de driephasenlijn fp, en ontmoet bij K_1 het metastabiele deel van de plooipuntskromme. Dit punt ligt, wanneer wij de uit de oppervlaktespanning berekende kritische

temperatuur voor juist aannemen, bij 422° en 18 atmosferen. Bij het tripelpunt van den rooden fosfor, dat door den Heer BOKHORST gevonden is bij 588°,5 en 42 atmosferen [1]), vormt zich opnieuw vloeistof en het is nu duidelijk, dat de dampspanningslijn voor vloeibaren fosfor, welke van dit punt uitgaat, niets te maken heeft met de dampspanningslijn van gesmolten witten fosfor.

Nu is het interessant ons af te vragen, hoe het naar lagere temperaturen metastabiel doorgetrokken deel van de dampspanningslijn van vloeibaren rooden fosfor loopen zal. In fig. 1 is één van de mogelijkheden aangegeven. Hierin is aangenomen, dat genoemde dampspanningslijn het metastabiele tusschenstuk van de plooipuntskromme K_2 ontmoet en dus in een *onder*-kritisch punt eindigt. Zooals reeds vroeger werd opgemerkt kan er ook ontmenging in het metastabiele gebied optreden en in dit geval kan, wanneer de plooi gesloten is, het punt K_2 bij veel lagere temperatuur en druk optreden dan K_1, en dan zal de lijn hK_2 onder gK_1 gelegen zijn. Ver kan deze lijn zich echter niet naar lage temperatuur uitstrekken, want dan moesten er twee verschillende soorten vloeibare witte fosfor bestaan, waarvan niets gebleken is. Was de plooi open, dan zou eveneens het metastabiele deel van de dampspanningslijn van den vloeibaren rooden fosfor zich onder gK_1 naar lagere temperaturen voortzetten, doch hiertegen bestaat het bezwaar, dat zooeven is geopperd, zoodat het verreweg het waarschijnlijkst is, dat genoemde dampspanningslijn in een metastabiel onder-kritisch punt K_2 eindigt. Volkomen zeker zullen wij daarvan kunnen zijn, wanneer de verlengden van de twee dampspanningslijnen gK_1 en hK_2 elkaar snijden. Speciaal daarop gerichte onderzoekingen zullen dit waarschijnlijk spoedig uitmaken. Verder valt nog op te merken, dat de dampspanningslijn van den rooden fosfor, die van h uitgaat, bij ongeveer 460° de lijn OU moet ontmoeten, daar bij deze temperatuur het overgangspunt tusschen rooden en violetten fosfor ligt. In U treedt dus weer een tripelpunt op, en beneden dit punt is het eenige stabiele unaire evenwicht dat tusschen violetten fosfor en damp.

Voor cyaan geldt een dergelijke PT-figuur, zooals Fig. 2 laat zien. Het bijzondere is nu hier dit, dat het kritisch punt K_1 niet, zooals bij den witten fosfor, door berekening moest worden gevonden, maar gemakkelijk kon worden waargenomen. Daar staat tegenover, dat, terwijl bij den fosfor langs experimenteelen weg het tripelpunt van de roode modificatie kon worden bepaald, het tripelpunt van paracyaan niet is te realiseeren, doordat de stof vóór dien tijd ontleedt. Daar wij onder de temperatuur van het kritisch punt K_1 slechts één

[1]) De vorige bepalingen werden verricht met een toestel, dat bij hooge temperaturen onnauwkeurige resultaten bleek op te leveren.

Fig. 2.

soort vloeibaar cyaan kennen, is ook hier weer aangenomen, dat het metastabiel verlengde van de dampspanningslijn van gesmolten paracyaan in een onder-kritisch punt K_2 zou moeten eindigen.

Fig. 3.

Fig. 4.

Wij zien dus, dat volgens de oudere opvatting geen enkel verband tusschen de verschillende phasen van den witten fosfor eenerzijds en den violetten en rooden fosfor anderzijds kon worden aangegeven, en evenmin tusschen cyaan en paracyaan, terwijl er toch verband *moet* bestaan, daar de verschillende vormen van den fosfor resp. van cyaan langs den een of anderen weg in elkaar zijn over te voeren.

De theorie der allotropie toont dit verband op zéér eenvoudige wijze, zooals de Fig. 1 en 2 laten zien.

Een dieper inzicht in dit verband krijgt men echter door aan te geven de projectie van de driephasenstrooken van het pseudobinaire en die van de tweephasenstrooken van het unaire stelsel op het *T-X*-vlak. Deze projecties zijn geteekend in de figuren 3 en 4, en in verband met het reeds vroeger gepubliceerde, omtrent het stelsel aether-anthrachinon en het systeem fosfor gemakkelijk te verstaan.

Anorg. Chemisch
Laboratorium der Universiteit.

Amsterdam, 30 Mei 1913.

Scheikunde. — De Heer Holleman biedt namens de Heeren A. Smits en H. Vixseboxse een mededeeling aan: *Over het pseudostelsel Methylrhodanide — Methylmostaardolie.*"

(Mede aangeboden door den Heer J. D. van der Waals).

Walden constateerde in 1906 [1]), dat verschillende zouten, in methylrhodanide CH_3SCN opgelost, geen kookpuntsverhooging, doch een *kookpuntsverlaging* teweegbrengen.

Uit het volgende tabelletje blijkt, dat dit verschijnsel wordt teweeggebracht door de zouten $N(C_3H_7)_4J$, $N(C_2H_5)_4J$, CdJ_2 en NH_4CNS.

L geeft aan aantal gr. oplosmiddel

S ,, ,, ,, ,, opgeloste stof

Δ ,, ,, kookpuntsverhooging.

Een verklaring van dit eigenaardige verschijnsel heeft Walden niet kunnen vinden. In de eerste plaats heeft hij gedacht aan een mogelijken invloed van spoortjes vocht, doch ook bij zorgvolle droging, zoowel van oplosmiddel als van vaste stof bleef het verschijnsel onveranderd. Verder heeft Walden een mogelijke verandering van het oplosmiddel overwogen, een splitsing of een isomerisatie, doch

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 297 (1906).

ook deze mogelijkheid meende hij te moeten uitsluiten want, „das reine Lösungsmittel wies im siedeapparat eine ganze Stunde lang

	L	S	Δ	
$N(C_3H_7)_4J$	15.57	0.506	—0.369°	
$N(C_2H_5)_4J$	»	0.078	—0.221°	
CdJ_2	13.13	0.0798	—0.100°	
	»	0.1448	—0.164	De oplossing was hier verzadigd en het kookpunt bleef volgens WALDEN 50 min. lang constant!
	»	0.2058	—0.164	
	»	0.2280	—0.164	
NH_4CNS	14.20	0.050	—0.334	
			tot —0.404	gedurende 25 min.
	»	0.107	—0.704	
			tot —0.744	gedurende 25 min.

eine konstante Kochtemperatur auf; die von den Salzlösungen abdistillierten Proben des Lösungsmittels ergaben den normalen Siedepunkt des Methylrhodanids."

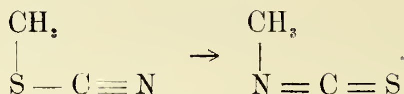
Wanneer dit laatste juist was, zou het inderdaad hopeloos pogen zijn voor het hier waargenomen verschijnsel van kookpuntsverlaging een verklaring te vinden, doch deze uitlating berust op een te onnauwkeurige waarneming.

Overtuigd van de algemeenheid van het verschijnsel, dat een unair zich gedragende phase in innerlijk evenwicht verkeert [1], werd dit natuurlijk ook bij methylrhodanide verwacht en het lag nu voor de hand te vermoeden, dat het methylrhodanide, zooals men dit bij de bereiding verkrijgt, nog niet in innerlijk evenwicht is, en dat de optredende kookpuntsverlaging of dampspanningsverhooging een gevolg is van de instelling van het innerlijk evenwicht, dat onder den invloed van genoemde zouten wellicht met merkbare snelheid wordt bereikt. Deze zouten zouden dus katalysatoren zijn.

Nu is het bekend, dat methylrhodanide in toegesmolten glazen buizen op 180° verhit gedeeltelijk in het isomeer methylmostaardolie

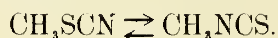
[1]) Van innerlijk evenwicht spreekt men, wanneer verschillende molecuulsoorten van een *zelfde stof* met elkaar in evenwicht zijn.

overgaat [1]). Wij hebben hier te doen met een intramoleculaire atoomverschuiving



Daar nu methylrhodanide bij 130.5° en het isomeer, de mostaardolie bij 119° kookt, zou deze omzetting, wanneer zij door genoemde zouten werd versneld, tot een kookpuntsverlaging resp. dampspanningsverhooging aanleiding kunnen geven.

Deze overweging voerde dus tot de ondersteling, dat het innerlijke evenwicht, waarvan zooeven sprake was, een evenwicht tusschen de isomere moleculen CH_3SCN en CH_3NCS zou kunnen zijn.



Vóór nu tot de toetsing van deze onderstelling over te gaan, werd in een kleinen tensimeter, waarbij kwik de afsluit-vloeistof was, bij verschillende temperaturen het dampspanningsverschil tusschen zuiver methylrhodanide en een verzadigde oplossing van CdJ_2 in methylrhodanide nagegaan.

Merkwaardig was het te zien, dat de eerste oogenblikken de verzadigde CdJ_2- oplossing een *kleinere* dampspanning bezat, doch spoedig ging het dampspanningsverschil door nul, en kreeg daarna het tegengestelde teeken. Bij 25° bleek de stand van den kwikmanometer na 14 dagen niet meer te veranderen en bedroeg de *dampspanningsverhooging* 11,2 mm. Hg. Dezelfde proeven werden ook bij hoogere temperaturen gedaan en gaven, zooals verwacht werd, tot uitkomst een grooter dampspanningsverschil; kwantitatief waren deze echter minder betrouwbaar, omdat kwik bij hoogere temperaturen ontledend schijnt in te werken. Bij voortzetting van het onderzoek zullen dan ook, om nauwkeuriger uitkomsten te verkrijgen, glasveermanometers gebruikt worden.

Nadat dus was gebleken, dat door toevoeging van CdJ_2 na een voorbijgaande dampspanningsvermindering inderdaad een *dampspanningsverhooging* optreedt, werd tot de volgende proef overgegaan. Een glazen vat werd met methylrhodanide en een overmaat CdJ_2 gevuld, luchtledig gepompt en vervolgens 6 weken lang in een thermostaat van 20° gehouden. Daarna werd het vat opengemaakt en de vloeistof onderzocht, in de eerste plaats op het kookpunt en in de tweede plaats op mostaardolie.

Alvorens het kookpunt van deze vloeistof te bepalen, werd het kookpunt van het door ons gebruikte zuivere *methylrhodanide*

[1]) Bij Allylrhodanide heeft bij distillatie onder atmosferischen druk reeds overgang in de mostaardolie plaats.

nagegaan en wel volgens de buitengewoon handige methode van SMITH[1]), die ons in staat stelt zéér kleine kwantiteiten stof te onderzoeken. Een buisje van de gedaante, zooals in Fig. 1 aangegeven, wordt met de te onderzoeken vloeistof gevuld, vervolgens aan een thermometer bevestigd Fig. 2 en in een geschikt vloeistofbad geplaatst, dat langzaam wordt opgewarmd en waarin krachtig wordt geroerd. Bij het kookpunt ontwijkt een voortdurende stroom van dampbellen uit het open uiteinde. Laat men nu de temperatuur weer langzaam dalen, dan zal, zoodra zij iets onder het kookpunt is gedaald het ontwijken van dampbellen plotseling ophouden. Dit punt kan zéér scherp worden waargenomen en de bepaling zóó dikwijls worden herhaald, totdat alle vloeistof is verdampt.

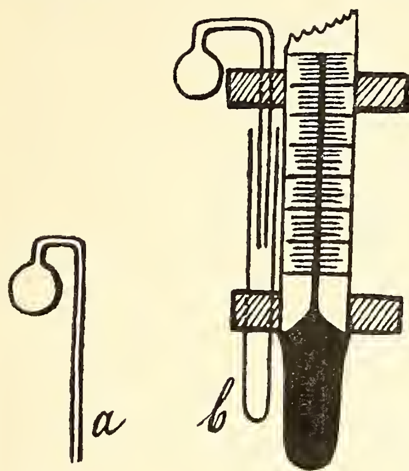


Fig. 1. Fig. 2.

Daar door ons een oliebad werd gebruikt en CH_3SCN bij 130° gemakkelijk in olie oplost, lieten wij het nauwe buisje *a* van het kookbolletje uitmonden in een ± 2 mm. wijder buisje *b*. Hierdoor werd bereikt, dat de ontwijkende dampbellen zéér duidelijk zichtbaar werden en niet dadelijk in de snel zich bewegende olie oplosten.

Het zuivere methylrhodanide gaf bij herhaling van de proef, totdat bijna alle vloeistof was verdampt, het volgende resultaat:

1ste bolletje	2de bolletje	
130.9°	130.9°	
131.4	131.1	
131.5	131.3	
131.5	131.4	bijna alle vloeistof verdwenen

waaruit blijkt, dat het niet volkomen zuiver was, maar een spoor van een vluchtiger bestanddeel bevatte, dat vrij snel bij het koken verdwijnt, zoodat, nadat ± $^1/_4$ verdampt is, een binnen de waarnemingsfouten konstant kookpunt wordt gevonden n.l. ± **131.4**°.

Na deze bepalingen werd overgegaan tot de vloeistof, die bij 20° 6 weken lang met CdJ_2 in kontakt was geweest. Bij de bepaling

[1]) Americ. chem. Soc. **32**, 897 (1910).

van het kookpunt op de zooeven beschreven wijze, werd bij 18 resp. 19-malige herhaling van de proef met dezelfde vulling thans het onderstaande resultaat verkregen.

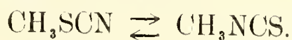
1ste bolletje	2de bolletje
123.6°	124.8°
124.5	125.9
125.4	127.0
127.4	128.0
129.3	128.8
130.2	129.6
131.1	130.1
131.7	130.5
131.8	130.9
131.8	131.3
131.9	131.7
132.0	131.8
132.3	131.9
132.6	132.2
132.9	132.6
133.2	133.4
134.0	134.3
bijna leeg 136.5	135.8
	136.4 bijna leeg

Uit deze proeven blijkt ten duidelijkste, dat het kookpunt van het methylrhodanide door het kontakt met CdJ_2 bij 20° minstens 7°,8 is verlaagd. (1ste bolletje), maar tevens laat het verloop van het kookpunt zien, dat bij voortgezette verdamping de kookpuntsverlaging steeds kleiner wordt, spoedig door nul gaat en in een kookpuntsverhooging overgaat. Dit verschijnsel wijst er op, dat in het methylrhodanide een vluchtiger bestanddeel met lager kookpunt is ontstaan en dat de damp véél rijker aan dit bestanddeel is dan de koëxisteerende vloeistof, zoodat dit nieuwe bestanddeel bij voortgezette verdamping gemakkelijk kan worden uitgedreven.

Dat onder deze omstandigheden de kookpuntsverlaging van de onderzochte vloeistof ten slotte plaats maakt voor een kookpuntsverhooging, is zeer begrijpelijk, daar de vloeistof CdJ_2 opgelost bevatte.

Dat de *eerste* proef met het eerste bolletje 123°,6 en die met het tweede bolletje 124°,8 gaf moet daaraan worden toegeschreven, dat, vóór dat tot de eerste bepaling werd overgegaan, uit het tweede bolletje méér damp ontweken is dan uit het eerste bolletje.

Ten slotte werd overgegaan tot het chemisch onderzoek van een ander deel van dezelfde vloeistof. Dit chemisch onderzoek bestond hierin, dat nagegaan werd of zich in deze vloeistof mostaardolie had gevormd. Daartoe werd zij met verdund zwavelzuur gekookt in een kolf, die afgesloten was door een doorboorde kurk met lange glazen buis. Het is bekend, dat zich bij aanwezigheid van mostaardolie onder deze omstandigheden H_2S vormt, dat met een loodacetaat papiertje op de opening van de lange glazen buis gelegd, onmiddellijk is aan te toonen. Het resultaat was een zéér duidelijke zwavelwaterstofreactie, die geheel uitbleef bij onderzoek van het „zuivere" methylrhodanide [1]), waardoor dus was uitgemaakt, dat de daling van het kookpunt gepaard gaat met de vorming van mostaardolie, zoodat het zoo goed als zeker is, dat aan haar vorming het door WALDEN het eerst waargenomen eigenaardige verschijnsel moet worden toegeschreven, en dat wij hier bij unair gedrag te doen zullen hebben met het volgende innerlijke evenwicht



$$CH_3SCN \rightleftarrows CH_3NCS.$$

Het is duidelijk, dat wanneer bij voortzetting van het onderzoek blijkt, dat bovenstaand evenwicht inderdaad bestaat, wij hier weer een zéér interessant stelsel hebben, dat in hooge mate tot verder onderzoek uitlokt. Dit zal dan ook niet achterwege worden gelaten; allereerst zal dan het pseudostelsel methylrhodanide-methylmostaardolie onderzocht worden en daarna zal door middel van katalysatoren in dit pseudostelsel de ligging van het unaire stelsel worden bepaald, zoowel wat de gasvormige, de vloeibare, als de vaste phase aangaat.

Het hier met groote waarschijnlijkheid gevonden verschijnsel van innerlijk evenwicht tusschen structuurisomeren zal zonder eenigen twijfel vrij algemeen zijn, zoodat het niet moeilijk zal wezen nog vele interessante en voor het experiment toegankelijke voorbeelden op te sporen.

Amsterdam, 27 Mei '13   *Anorg. chem. Lab. d. Universiteit.*

[1]) Vermoedelijk bevat dit echter toch een spoortje mostaardolie, dat bij de proef aan de inwerking van H_2SO_4 ontsnapt.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt eene mededeeling aan van de Heeren J. BÖESEKEN en W. D. COHEN getiteld: „*Over de reductie van aromatische ketonen*".

(Mede aangeboden door den Heer v. ROMBURGH).

1. De aanleiding van dit onderzoek was de waarneming van een onzer, dat bij de reductie van benzophenon door aluminium-amalgaam in 80 % alkohol, dus in neutraal medium, naast benzhydrol belangrijke hoeveelheden benzopinakon ontstaan. Daar benzophenon volgens de literatuuropgaven, gesteund door eigen waarnemingen, door zinkstof in zwak alkalisch-alkoholische oplossing kwantitatief in benzhydrol kan overvoerd worden, terwijl reductie in zure oplossing aanleiding geeft tot de vorming van pinakon [1]) (resp. van het daaruit secundair ontstane pinakoline), kwam het ons voor, dat een systematisch onderzoek over het verloop dezer reductie niet van belang ontbloot was.

Bij de reductie van benzophenon kunnen behalve alkohol en pinakon ook nog diphenylmethaan ontstaan. KLAGES en ALLENDORF [2]) hebben zelfs door middel van natrium en aethylalkohol deze koolwaterstof in kwantitatieve opbrengst kunnen verkrijgen. Blijkbaar heeft deze totale reductie bij krachtig aangrijpen in geconcentreerd alkalisch medium plaats. Vermoedelijk moet hier de klemtoon gelegd worden op den aard van het reductie-middel, daar bij gebruik van zinkstof in sterk alkalisch-alkoholische oplossing bijna uitsluitend benzhydrol ontstaat, daarentegen bij het gebruik van aluminium-amalgaam diphenylmethaan is aan te toonen. Wij hebben uit 25 gram benzophenon, volgens de opgaven van MONTAGNE [3]) werkende, d.w.z. met zinkstof, 25 gram ruw hydrol verkregen, dat zoo goed als reukeloos, dus vrij van diphenylmethaan, was.

Met magnesium-amalgaam, dat door samenverhitten van 2 gr. Mg met 200 gr. Hg was verkregen, werd in absoluut alkoholische oplossing in hoofdzaak benzhydrol naast een weinig diphenylmethaan verkregen, geen pinakon.

Aangezien magnesium en aluminium dichter bij het natrium staan dan zink, is dit resultaat niet verwonderlijk.

Om nu de reactie voorloopig niet te veel te compliceeren, hebben wij getracht het ontstaan van diphenylmethaan zooveel mogelijk te vermijden.

Als reductie-middelen hebben wij gekozen: zinkstof en aluminium,

[1]) LINNEMANN Ann 133, 6.

[2]) Bericht 31 (1898).

[3]) Recueil 25, 402 (1906).

het laatste in den vorm van amalgaam, voorzoover het de reductie in neutraal en zuur medium betrof.

Verder hebben wij bij het laatste metaal een te krachtig zure of alkalische reactie vermeden, omdat er dan diphenylmethaan bij ontstaat.

Als oplosmiddel werd in alle gevallen een vloeistof gekozen, die 80 % aethylalkohol bevatte, waaraan eventueel het zuur, alkali enz. werd toegevoegd.

In 80 % alkohol is benzpinakon zoo goed als onoplosbaar, terwijl het hydrol hierin uitnemend oplost, zoodat de bepaling der beide stoffen naast elkander zeer eenvoudig is.

Oplosbaarheid pinakon. Eén dag schudden in thermostaat bij 25°.
In oververzadigde oplossing bleef in 100 ccm. 0.124 gr. opgelost.
„ onverzadigde „ ging „ 100 „ 0.110 „ in oploss.
Oplosbaarheid benzhydrol bedraagt ± 35 gram.

We hebben er ons verder van overtuigd, dat de oplosbaarheid van pinakon door hoeveelheden tot 5 gram hydrol niet merkbaar beïnvloed werd.

De wijze van werken was nu zeer eenvoudig. Hoeveelheden van 5 gr. benzophenon werden met voldoende hoeveelheden reductiemiddel in 50 ccm. 80 % alkohol enz. eenigen tijd aan terugvloeikoeler gekookt, de oplossing heet gefiltreerd, het residu met kleine hoeveelheden kokenden 80 % alkohol uitgetrokken, het filtraat op 100 ccm. gebracht en dit bij 25° gedurende een dag geschud.

In 50 ccm. hiervan werd door indamping het hydrol bepaald. Het verdampingsresidu werd door bepaling van geur, smeltpunt en krystalhabitus onderzocht op zuiver hydrol.

Deze indamping geschiedde steeds op dezelfde wijze, het hydrol is namelijk een weinig vluchtig; duurt de indamping bijv. 50′ dan gaan er 12 mg. benzhydrol te loor.

Er werd hiervoor evenals voor het eventueel aanwezige pinakon (z.b.) een correctie aangebracht.

2. *Reductie in neutraal medium.*

Dit was alleen mogelijk met aluminium-amalgaam. Het amalgaam werd bereid door aluminiumgruis gedurende een kwartier bij gewone temperatuur met 1 % $HgCl_2$ te schudden, snel af te filtreeren en met 96 % alkohol af te wasschen. Het werd onmiddellijk voor de reductie gebruikt en wel een hoeveelheid uit 10 gr. gruis op 5 gr. benzophenon.

Er werden hierbij de volgende cijfers verkregen:

No. der proef	Reductie-duur	Gevormd benzhydrol	Opmerkingen
1	1 uur	3.37 gr.	Het verdampingsresidu was reukeloos en smolt bij 68° bevatte dus geen benzophenon en diphenylmethaan. Het onoplosbare bevatte 1.55 gr. pinakon.
2	2 „	3.45 „	
3	3 „	3.41 „	
4	4 „	3.4 „	Voorloopige proeven, waarbij de oplossing, na koking, gedurende 24u met rust was gelaten, gefiltreerd en het residu met kouden alcohol na was gewasschen. Het onoplosbare bevatte 1.6 gr. pinakon
5	5 „	3.2 „	
6	6 „	3.3 „	
7	7 „	3.4 „	

Men krijgt dus tot resultaat, dat de verhouding, waarin hydrol en pinakon ontstaan constant is = 68°/₀ : 32°/₀, onafhankelijk van de duur der reductie

Eenmaal gevormd pinakon wordt binnen zeven uur in een neutrale oplossing niet verder gereduceerd, het kan dus niet als tusschenprodukt worden aangemerkt.

3. *Reductie in zwak zuur medium.*

A. Met zinkstof.

Nadat eerst was geconstateerd, dat na 6 uur kokens van benzophenon in 80 °/₀ alkohol met zinkstof geen merkbare verandering was ingetreden, werd het in een *koolzuurstroom* herhaald.

Na 10 en 12 uur koken werd 4.19 en 4,00 gr. verdampingsresidu overgehouden, dit smolt echter even beneden 48° en had de overige eigenschappen van benzophenon. Het resteerende der 5 gr., was benzpinakon. Door het verdampingsresidu nog eenige malen aan dezelfde bewerking te onderwerpen (ten einde eventueel gevormd hydrol te concentreeren), werd de hoeveelheid minder, nml. 2,9 en 1 gram, maar het bleef benzophenon. De hoeveelheid in 80 °/₀ alkohol onoplosbaar produkt vermeerderde, het was niet zeer zuiver pinakon.

Met zinkstof in zeer zwak zuur medium gaat de reactie dus zeer langzaam onder uitsluitende vorming van pinakon.

Dit zelfde resultaat werd ook verkregen, wanneer, in plaats van koolzuur, chloorammonium genomen werd. Gekozen werden 10 gr. zink, 3 gr. NH_4Cl en 50 ccm. 80 °/₀ alkohol op 5 gr. benzophenon.

De opwerking moest hier eenigszins gewijzigd worden, daar het verdampingsresidu zink en stikstof bevatte; het werd met zoutzuur (1 dl. sgw 1.19 op 1 dl. H_2O) uitgekookt, gewasschen en gedroogd.

Na $3^1/_2$, 6 en 12 uur. koken werd als gereinigd verdampingsresidu verkregen: 2.22, 1.87 en 0.99 gr. van een stof, die beneden 48° smolt en sterk naar benzophenon rook.

Het onoplosbare was niet zeer zuiver pinakon: na extractie met benzol en verdamping smolt het bij 170°.

Ook in iets sterker zuur medium werd uitsluitend pinakon (pinakoline) verkregen.

Hiervoor werd een mengsel van 80 % alcohol en 20 % ijsazijn gebruikt en als hoeveelheden 15 gr. zinkstof en 75 ccm. alkohol-ijsazijn-mengsel op 5 gr. benzophenon gekozen.

De reactie heeft een heftiger verloop; er zet zich veel zinkacetaat af. De vloeistof wordt daarom met water verdund, het onaangegrepen zink snel met verdund HCl in oplossing gebracht. Er blijft nu een vaste stof achter, die bij 25° gedurende een dag met 100 ccm. 80 % alcohol wordt geschud, zooals boven is aangegeven.

Er was na 2 en na 6 uur kokens slechts 0,45 resp. 0.35 gr. eener in 80 % alkohol gemakkelijk oplosbare stof ontstaan; haar smeltpunt lag echter beneden 25°, zij kristalliseerde niet in den vorm van viltige naaldjes en had de typische geur van diphenylmethaan; het residu was pinakon.

De reductie verloopt dus in verdund azijnzuur met zinkstof veel sneller, dan in bijna neutraal medium, maar overigens in dezelfde richting.

Dit resultaat komt overeen met dat van ZAGOMENNI[1]) die in ijsazijn oplossing 92 % pinakon verkreeg.

(Met zwavelzuur (80 ccm. 96 % alcohol, 20 ccm. H_2SO_4 1 : 1) werd volkomen hetzelfde resultaat verkregen. Na 2 resp. 4 uur kokens werd als in alkohol oplosbaar slechts 0,28 resp. 0,27 van een naar oranjeschillen riekend, laag smeltend, zwak geel gekleurd produkt verkregen; het in alkohol oplosbare was vermoedelijk grootendeels pinakoline).

B. Reductie in zwak zuur medium met aluminium.

Aluminiumgruis werd door het bovengenoemde ijsazijn-alkohol mengsel niet aangegrepen, (15 gr. Al.gruis, 75 ccm. alkoh.-ijsazijn-mengsel op 5 gr. benzophenon). Er werd daarom een weinig $HgCl_2$ toegevoegd, waarna de reactie intrad. Na drie uur kokens, werd het produkt als boven opgewerkt; er was geen hydrol aan te toonen, wel een weinig in alkohol oplosbaar, zwak geel gekleurd produkt dat naar oranjeschillen rook, overigens was alles pinakon. Het smeltpunt 165° wees ook weer op pinakoline-vorming. In tegenstelling van de reductie in neutrale oplossing vormt zich *geen* hydrol.

4. *Reductie in zwak alkalisch medium.*

A. Met zinkstof.

[1]) *B* **14**, 102 (1881).

Hiertoe werd gekozen een mengsel van 50 ccm. 96 % alkohol 25 ccm. ammonia sgw. 0.93 en 10 gr. zinkstof en dit met 5 gr. benzophenon gekookt.

Er ontstond na 2 uur (resp. $5^1/_2$ u.) kokens 4.21 (resp. 4.34 gr.) zuiver hydrol; het ontbrekende was pinakon, dat door extractie van het onoplosbare gedeelte met benzol kon worden geïsoleerd,

Na 2 uur was reeds bijna alle ammonia weggekookt, na $5^1/_2$ uur was dit geheel het geval.

B. Met aluminiumamalgaam.

Er werden op 5 gr. keton 40 ccm. alkohol 10 ccm. NH_3 en 10 gr. aluminium-amalgaam genomen en gekookt tot alle ammoniak was verdreven (3 uur). Er werden 4.81 gr. zeer fraai benzohydrol en 0,21 gr. zuiver pinakon verkregen.

Wij zien hieruit, dat de reductie bijna onafhankelijk is van de metalen en dat het resultaat vooral beheerscht wordt door de reactie van het medium.

5. In sterker alkalisch medium, met alkoholische natron, werd zoowel met zinkstof, als met aluminium geen spoor pinakon meer verkregen; alles was in 80 % alkohol zeer gemakkelijk oplosbaar. Bij de aluminium-reductie, die uitermate heftig was, ontstond een produkt, dat zwak geel gekleurd was en, oordeelende naar den geur, een weinig diphenylmethaan bevatte.

6. Vatten wij de verkregen uitkomsten in onderstaand overzicht samen: (waarbij ook natrium is opgenomen).

Medium	Zinkstof	Aluminium	Magnesium	Natrium
azijnzuur	pinakon	pinakon	—	—
	naast een weinig diphenyl-methaan en pinakoline			
zeer zwak zuur: koolzuur, NH_4Cl.	pinakon	—	—	—
neutraal	—	pinakon 32% hydrol 68 „	—	—
zwak alkalisch (NH_3)	pinakon 15% hydrol 85 „	pinakon 4 „ hydrol 96 „	—	—
sterk alkalisch	hydrol	hydrol	hydrol	hydrol
		naast diphenylmethaan		

Wanneer wij de vorming van diphenylmethaan buiten beschouwing laten, dan is het buiten eenigen twijfel, dat het ontstaan van pinakon of benzhydrol in de eerste plaats afhankelijk is van de reactie van het medium.

De aard van het metaal is blijkbaar van secundair belang en kan alleen van invloed zijn in zooverre het zelf, zooals magnesium en a fortiori het natrium, aanleiding geeft tot de vorming van OH-ionen.

Zoolang de reactie zuur is, zij het ook nog zoo zwak, ontstaat uitsluitend pinakon; maar niet zoodra komen er OH-ionen of wij zien het hydrol optreden.

Zelfs heeft dit plaats met aluminiumamalgaam in 80°/₀ alkohol, waarbij wij aan mogen nemen, dat de vloeistof praktisch neutraal is, hoewel de mogelijkheid niet uitgesloten is, dat aan de grenslaag van het metaal een zeer geringe overmaat OH tijdelijk aanwezig is.

Is de overmaat OH-ionen gering, dan kunnen wij nog het pinakon naast hydrol aantoonen, wordt deze belangrijker dan is spoedig geen pinakon meer aanwezig.

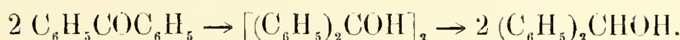
De oorzaak van het niet meer optreden van pinakon in sterk alkalische oplossing is nu zeer gemakkelijk te verklaren. Koken wij een oplossing van pinakon met natriumalkoholaat op, dan is zij overgegaan in een mengsel van benzophenon en hydrol.

Bij de reductie in alkalisch medium zal dus het gevormde pinakon voortdurend worden omgezet in bovengenoemd mengsel, waarvan het keton weer opnieuw wordt gereduceerd. Ten slotte zal alles overgegaan zijn in hydrol.

Schijnbaar wordt dit laatste in sterk alkalische vloeistoffen het eenige direkte reductie-produkt.

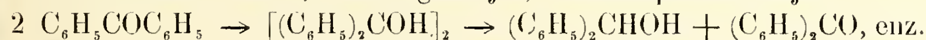
Dat dit niet het geval kan zijn blijkt uit het verloop der reductie in zwak alkalisch medium, waar ook pinakon bij kan worden vastgehouden.

In neutrale oplossing kunnen veel grootere hoeveelheden pinakon worden vastgehouden, en door het feit, dat zij niet verder worden gereduceerd, hebben wij reeds besloten, dat het pinakon dan geen reductie-tusschenprodukt kan zijn, gelijk het volgend schema zoude uitdrukken:



$$2\ C_6H_5COC_6H_5 \rightarrow [(C_6H_5)_2COH]_2 \rightarrow 2\ (C_6H_5)_2CHOH.$$

In alkalische oplossing kan het pinakon alleen tengevolge van een secundaire reactie, toevalligerwijze, tusschenprodukt zijn:



$$2\ C_6H_5COC_6H_5 \rightarrow [(C_6H_5)_2COH]_2 \rightarrow (C_6H_5)_2CHOH + (C_6H_5)_2CO, \text{ enz.}$$

Men kan nu veronderstellen, dat, behoudens deze secundaire hydrolvorming, er onder invloed van hydroxylionen ook direkte opname van een geheel molekuul waterstof aan het keton plaats heeft.

Dan ware het echter bevreemdend, dat er zelfs met een, zij het ook geringe, overmaat OH-ionen, nog pinakon ontstond en overbleef, daar nu twee oorzaken samen zouden werken om de pinakonvorming tegen te gaan.

Het komt ons het waarschijnlijkst voor, dat het direkte reductieprodukt in alle gevallen *het halve pinakon-molekuul is*, dat zich vervolgens:

1°. Tot pinakon zal polymeriseeren, hetgeen in neutrale oplossing onveranderd blijft, in zure opl. zich verder omlegt in pinakoline en in alkalische oplossing zich splitst in hydrol en keton, welk laatste wederom kan worden aangegrepen.

2°. Mogelijkerwijze verder tot hydrol en tot diphenylmethaan zal gereduceerd worden.

Wij gronden deze opvatting behalve op de boven aangegeven experimenten, waaruit een voorliefde voor de pinakonvorming blijkt. ook op waarnemingen omtrent het gedrag van mengsels van benzophenon en absolute alkoholen en andere stoffen in het direkte zonlicht.

Ciamician en Silber [1]) hebben daarbij uit benzophenon en aethylalkohol kwantitatief pinakon verkregen, wij hebben dit resultaat met een reeks andere alkoholen kunnen bevestigen [2]). Er ontstaat geen spoor hydrol in deze neutrale en *volkomen hydroxyl-ion vrije* vloeistoffen.

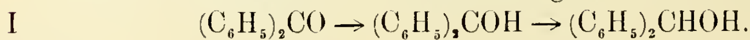
Met benzylalkohol en met aether vonden de beide Italiaansche geleerden, naast pinakon stoffen zooals $(C_6H_5)_2COH\ CHC_6H_5OH$ en $(C_6H_5)_2COH\ CHCH_3OC_2H_5$, welker ontstaan, evenals dat van pinakon, het eenvoudigst door een primaire additie van één waterstof-atoom aan de keton-zuurstof kan verklaard worden, die hier onmiddellijk door een vastlegging van de molekuulresten aan de koolstof der CO-groepen zal gevolgd worden.

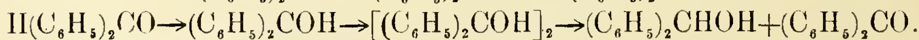
In de bovengeformuleerde opvatting is dus aangenomen, dat het halve pinakonmolekuul $(C_6H_5)_2COH$ het eenige werkelijke tusschenprodukt is:

Het is nu zeer goed mogelijk, dat dit in alkalische oplossing direkt verder tot hydrol wordt gereduceerd (2).

Het is echter ook niet buitengesloten, dat de polymerisatie tot pinakon, ook in alkalische oplossing, zoo snel geschiedt, dat dit laatste produkt onder die omstandigheden toch eerst gevormd wordt, om dan door splitsing op bovengeschetste wijze in hydrol over te gaan.

De beide alternatieven kunnen als volgt worden weergegeven:


I $(C_6H_5)_2CO \rightarrow (C_6H_5)_2COH \rightarrow (C_6H_5)_2CHOH.$


II $(C_6H_5)_2CO \rightarrow (C_6H_5)_2COH \rightarrow [(C_6H_5)_2COH]_2 \rightarrow (C_6H_5)_2CHOH + (C_6H_5)_2CO.$

[1]) B **33**, 2911; **36**, 1577; **43**, 1536; **44**, 1557.

[2]) Dit onderzoek zal het onderwerp worden van een volgende mededeeling.

Is dit laatste het geval, dan is te verwachten, dat de ketonen, welke pinakonen leveren, die snel door OH-ionen in een mengsel van keton en hydrol worden gesplitst, bij reductie in neutraal (HO houdend) medium een geringe opbrengst aan pinakon zullen leveren.

Ten einde dit aan het experiment te toetsen, zijn wij begonnen een reeks ketonen door middel van aluminium-amalgaam in 80 °/₀ alkohol te reduceeren.

Onderstaande tabel geeft een overzicht van de betreffende resultaten:

Keton (5 gram)	Spt. keton	Hoeveelheid hydrol in gr.	Hoeveelheid hydrol in °/₀	Spt. hydrol	Hoeveelheid pinakon in gr	Hoeveelheid pinakon in °/₀	Spt. pinakon
Benzophenon	48°	3.40	68	67°5	1.60	32	178°—180°
4 methoxybenzophenon	62°	3.22	64	60°	1.84	36	158°—160°
4 methylbenzophenon	55°	2.94	59	48°	2.07	41	164°—165°
44′ dimethylbenzophenon	94°	2.58	52	67°—68°	2.40	48	180°—181°
4 Broombenzophenon	81°	4.22	84	64°—65°	0.73	15	169°—170°
4 Chloor4′meth.benz.phen.	118°	4.96	100	67°5	0.04		
2 Chloor4′meth.benz.phen.	99.°5	4.35	87	67°	0.65	13	175°—176°
2 Chloorbenzophenon	45.°5	4.77	85	67°5	0.29	6	174°—175°
3 Chloorbenzophenon	81°	4.87	97	[1]	0.12	2	
24′ dichloorbenzophenon	52°	4.87	97	[1]	0.14	3	
44′ dichloorbenzophenon	144.°5	4.82	96	89°	0.19	4	180°
24 2′4 tretachl.benz.phen.	78°	5.0	100	100°	0.01		
4 Chloorbenzophenon	76°	4.27	85	78°5	0.72	14	179°

Behoudens enkele onregelmatigheden, volgt nu uit deze tabel het volgende:

1°. De methoxy- en methylgroep schijnen in geringe mate de pinakonvorming te bevorderen.

2°. Halogeen in de kern bevoordeelt in sterke mate de hydrolvorming, zoodat, vooral bij meervoudige substitutie, de pinakon-vorming bijna of geheel achterwege blijft.

3°. De plaats van de substituent in de kern schijnt niet van

[1]) Deze hydrolen hebben lage smeltpunten; daar wij slechts beschikten over geringe hoeveelheden, is het ons niet gelukt ze geheel te zuiveren.

belangrijken invloed te zijn op de verhouding, waarin hydrol en pinakon ontstaan, daarentegen schijnt de aard van de ingetreden groep van meer belang te zijn.

Er zijn dus inderdaad zeer belangrijke verschillen in de verhouding pinakon: hydrol te constateeren, die afhankelijk zijn van de ingetreden groep.

Het is te verwachten, dat deze verschillen zullen blijven bestaan ook in een ander medium, wanneer dit slechts neutraal blijft, dus wanneer wij bijv. reduceeren met aluminium-amalgaam in een anderen verzadigden alkohol. Dit bleek inderdaad het geval te zijn:

Keton	Oplosmiddel	Gevormd hydrol
Benzophenon	C_2H_5OH	68%
	CH_3OH	68 „
o-Chloorbenzophenon	C_2H_5OH	94 „
	CH_3OH	93 „

Anderzijds werd vastgesteld, dat een keton, hetgeen in neutrale oplossing bijna uitsluitend hydrol gaf, toch in zwak zure oplossing niets anders dan pinakon leverde:

2 gr. *pp'* dichloorbenzophenon, gevende in neutrale opl. met AlHg 96 % hydrol, leverde met zinkstof en ijsazijn-alkohol-mengsel 1.99 gr. zuiver pinakon. Smt. 180°.

0.1820 en 0.1926 gr. gaven 0.2060 en 0.2207 gr. AgCl

Berekend voor $C_{26}H_{18}O_2Cl_4$ 28.1 % Cl (Gev. 28.0 en 27.7).

Ook dit is in overeenstemming met de opvatting, dat de vorming van pinakon, bij afwezigheid van OH-ionen en bij deze wijze van reduceeren, zeer veel sneller geschiedt dan de vorming van andere mogelijke reductie-produkten, en dat de hydrol-vorming in neutraal medium te wijten is aan de aanwezigheid van OH-ionen aan de grenslaag.

De meting van de snelheid, waarmede eenige pinakonen in het mengsel van keton en hydrol overgaan, zal het onderwerp worden van een volgende mededeeling.

Lab. voor Organische Scheikunde der Technische Hoogeschool.

Delft, Mei 1913.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer CH. H. VAN OS, getiteld: *„Over een stelsel krommen, dat in* EINSTEIN'S *gravitatietheorie optreedt."*

(Mede aangeboden door den Heer KLUYVER).

In de mededeeling van Prof. P. EHRENFEST over EINSTEIN'S gravitatietheorie (22 Febr. 1913) treedt een stelsel van ∞^2 krommen op, dat bepaald wordt door den eisch, dat men door twee dezer krommen steeds een hyperboloïde:

$$H = A(x^2 + y^2 - z^2) + Bx + Cy + Dz + E = 0, \quad . \quad . \quad (1)$$

een z.g. „lichthyperboloïde", kan brengen. Dit stelsel zal hier nader onderzocht worden.

De krommen zijn doorsneden der hyperboloïden H. Daar deze in 't oneindige nog een kegelsnede $K\infty$

$$x^2 + y^2 - z^2 = 0, w = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

gemeen hebben, zoodat hun doorsneden ontaarden moeten, zijn de beschouwde krommen òf rechten, òf kegelsneden.

A. Alle krommen zijn rechten. Deze moeten dan òf alle door één punt gaan, zoodat de H's in platte vlakken ontaarden, òf (behalve hoogstens ééne), als beschrijvende lijnen der H's, hoeken van 45° met de z-as maken dus z.g. „lichtlijnen" zijn.

B. Niet alle krommen zijn rechten. Door één kegelsnede gaan ∞^1 H's, daar deze bovendien nog $K\infty$, dus samen een biquadratische ruimtekromme, gemeen hebben. Zij vormen dus een bundel:

$$H_1 + \lambda H_2 = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Nemen wij $\frac{B}{A} = \xi, \frac{C}{A} = \eta, \frac{D}{A} = \zeta, \frac{E}{A} = \tau$ als coörd. van een punt in een R_4, het „beeldpunt" der bijbehoorende H. Het beeldpunt van een H van den bundel (3) wordt dan:

$$\frac{\xi_1 + \lambda\xi_2}{1+\lambda}, \quad \frac{\eta_1 + \lambda\eta_2}{1+\lambda}, \quad \frac{\zeta_1 + \lambda\zeta_2}{1+\lambda}, \quad \frac{\tau_1 + \lambda\tau_2}{1+\lambda}.$$

De beeldpunten van de H's van dezen bundel vormen dus een rechte, de „beeldrechte" van dezen bundel.

Twee willekeurige bundels van het stelsel hebben steeds een H gemeen, nl. die, welke door de basiskrommen dezer bundels gaat. De homologe rechten snijden elkaar dus in het beeldpunt dezer H. De beeldrechten der beschouwde bundels vormen dus een stelsel van ∞^2 rechten in R_4, zoodanig, dat twee dezer rechten elkaar steeds snijden. Men kan nu 2 gevallen onderscheiden:

a. Alle rechten gaan door één punt. Dan hebben alle bundels de H, waarvan dit het beeldpunt is, gemeen en liggen hun basiskrommen dus alle op één hyperboloïde. Dit geval is triviaal.

b. Niet alle rechten gaan door één punt. Brengt men door twee hunner een plat vlak, dan zal elke andere met dit vlak de punten gemeen hebben, waarin zij de twee eerste snijdt, dus geheel in dit vlak liggen. Alle beeldrechten en beeldpunten liggen dan dus in één plat vlak. Zijn $(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \tau_1)$, $(\xi_2, \eta_2, \zeta_2, \tau_2)$, $(\xi_3, \eta_3, \zeta_3, \tau_3)$ drie dezer beeldpunten, dan zijn de coörd. der overige:

$$\xi = \frac{\lambda_1 \xi_1 + \lambda_2 \xi_2 + \lambda_3 \xi_3}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3}, \quad \eta = \frac{\lambda_1 \eta_1 + \lambda_2 \eta_2 + \lambda_3 \eta_3}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3};$$

substitueert men dit in (1), dan vindt men voor de algemeene verg. der H's van het stelsel:

$$\lambda_1 H_1 + \lambda_2 H_2 + \lambda_3 H_3 = 0.$$

Deze vormen dus een net. Stelt men $z = it$, dan verandert dit in een net van bollen. Alle H's gaan dus, evenals alle bollen van een net, door twee punten Ω_1 en Ω_2. De krommen, die hun doorsneden zijn, gaan dus ook alle door deze punten.

Door de verbindingslijn Γ van Ω_1 en Ω_2 gaan ∞^1 platte vlakken. Daar er ∞^2 krommen zijn, liggen in elk hiervan ∞^1 krommen.

Deze gaan alle door Ω_1 en Ω_2 en door de snijpunten van hun vlak met $K\infty$ en vormen dus een bundel. Hiermee is de algemeene gedaante van het stelsel vastgesteld.

Men kan nu de volgende gevallen onderscheiden:

I. Γ ligt in 't oneindige.

a. Ω_1 en Ω_2 liggen niet beide op $K\infty$. Het vlak in 't oneindige heeft dan met elk der H's een kegelsnede en nog een punt gemeen en vormt er dus een deel van. De H's ontaarden dus in platte vlakken, de krommen in rechten.

b. Ω_1 en Ω_2 liggen beide op $K\infty$. De krommen in elk vlak hebben twee paren samenvallende punten in 't oneindige gemeen, en zijn dus concentrisch, gelijkvormig en gelijk geplaatst. De middelpunten in de opvolgende vlakken zijn de middelpunten van parallele doorsneden van een der H's en zijn dus op één rechte gelegen.

II. Γ ligt in 't eindige. De volgende gevallen zijn nu mogelijk:

1. De hoek van Γ met de z-as is $> 45°$
2. „ „ „ Γ „ „ z-as „ $= 45°$
3. „ „ „ Γ „ „ z-as „ $< 45°$

a. Ω_1 en Ω_2 zijn reëel. *b*. Zij vallen samen.
c. Zij zijn toegevoegd imaginair. *d*. Eén hunner ligt in 't oneindige.
e. Beide liggen in 't oneindige.

In de gevallen $1d$, $1e$, $3d$ en $3e$ heeft het vlak in 't oneindige met elk der H's behalve $K\infty$ nog een punt gemeen, zoodat de H's in platte vlakken ontaarden.

In de gevallen $2a$, $2b$ en $2c$ snijdt Γ $K\infty$ en heeft dus 3 punten, nl. dit snijpunt, Ω_1 en Ω_2 met elk der H's gemeen; Γ is er dus een gemeenschappelijke beschrijvende lijn van. Daar de H's bovendien nog $K\infty$ gemeen hebben, zijn hun verdere doorsneden, d.w.z. de beschouwde krommen, rechte lijnen.

Bij $2d$ hebben de krommen in elk vlak een twee-, bij $2e$ een driepuntige aanraking in 't oneindige.

In de gevallen $1b$ en $1c$ maken van alle krommen de raaklijnen hoeken $> 45°$ met de z-as. Vat men hen als wereldlijnen op, dan zijn de bijbehoorende snelheden $>$ de lichtsnelheid, hetgeen physisch is uitgesloten.

OPMERKING.

Het is gemakkelijk, het door Prof. Ehrenfest gestelde vraagstuk uit te breiden tot een n-dimensionaal laboratorium, dus een $(n+1)$-dimensionale „wereld".

Door twee der wereldlijnen moet men weer een regelvlak kunnen brengen, waarop twee stelsels „lichtlijnen" liggen, zoodanig, dat elke rechte van het 1e stelsel elke van het 2e stelsel snijdt. Brengt men door twee rechten van het 1e stelsel een R_3, dan heeft elke rechte van het 2e stelsel 2 punten met deze R_3 gemeen, en ligt er dus geheel in, het geheele opp. ligt dus in een R_3. en is dus een hyperboloïde H.

De krommen liggen niet alle in eenzelfde R_n, dus ook niet de hyperboloïdes. Nu hebben twee H's, die in verschillende R_3's liggen, hoogstens een kegelsnede gemeen, in het snijvlak dezer R_3's; de krommen zijn dus rechten of kegelsneden.

A. De krommen zijn in 't algemeen rechten.

B. „ „ „ „ „ „ kegelsneden. Wij zullen alleen dit geval beschouwen.

Door twee krommen kan men steeds een H brengen, dus door hun vlakken een R_3; deze vlakken snijden elkaar dus steeds volgens een rechte.

a. Laten niet alle vlakken door één rechte gaan. Brengt men door twee hunner dan een R_3, dan heeft elk ander vlak met deze R_3 twee rechten gemeen en ligt er dus geheel in. Dan zouden dus alle krommen in eenzelfde R_3 liggen, wat tegen het ondersteldc strijdt.

b. Alle vlakken gaan dus door één rechte Γ. De krommen zullen nu Γ alle in dezelfde twee punten snijden.

Brengt men toch door 2 der krommen een H, dan zijn hun snijpunten met Γ ook de snijpunten dezer H met Γ. Waren het er nu meer dan twee, dan zou Γ een beschrijvende lijn van H zijn; maar dan zou een vlak door Γ met H verder nog slechts een rechte gemeen kunnen hebben, en zouden de beide krommen dus rechten zijn.

Hiermee is dus bewezen, dat de wereldlijnen òf rechte lijnen zijn, òf hyperbolen, die alle door 2 zelfde punten eener rechte Γ gaan. In elk van de ∞^{n-1} vlakken door Γ liggen weer ∞^1 krommen, die een bundel vormen. Het aantal op deze wijze ontstaande gravitatievelden in een n-dimensionaal laboratorium bedraagt dus ∞^{2n+2}.

Astronomie. — De Heer W. H. Julius biedt eene mededeeling aan: „*Over de uitlegging van fotosfeer-verschijnselen*".

§ 1. Een lichaam, dat zich altijd aan het oog vertoont als een cirkelvormige schijf, van welken kant men het ook beschouwt, zal wel begrensd moeten zijn door een bolvormige oppervlakte. Op deze schijnbaar juiste gevolgtrekking berust het van ouds heerschende denkbeeld, dat de hoofdmassa van de zon een gloeiende bol is; dit werd dus een natuurlijk uitgangspunt voor zonnetheorieën.

Maar toen voor de effectieve temperatuur der zon waarden gevonden werden die de kritische temperatuur van wellicht alle bekende stoffen overtreffen, moest het oorspronkelijke denkbeeld, dat het zonnelichaam in den vloeibaren of vasten staat verkeerde, vervangen worden door de hypothese dat het zoo goed als geheel gasvormig was. Deze nieuwe opvatting maakte het intusschen noodig een verklaring te zoeken voor het verschijnsel dat zich voordoet als de „oppervlakte der zon". Men had nu te kiezen tusschen de voorstelling van Young, dat de fotosfeer een laag van gloeiende wolken zou zijn, ontstaan door de condensatie van zekere stoffen met buitengewoon hooge kritische temperaturen, en de hypothese van Secchi (later uitgewerkt door Schwarzschild en door Emden), waarbij de vorming van wolken niet behoeft te worden aangenomen, daar zij aan de gassen een zóó snelle vermeerdering van dichtheid, naarmate men dieper komt, toekent, dat in de nabijheid van het niveau dat wij „zonsoppervlakte" noemen, binnen een laag van nauwelijks 1000 kilometers dikte hun gemeenschappelijk stralingsvermogen zou stijgen van een zeer kleine waarde (in de chromosfeer) tot die van het absoluut zwarte lichaam (in de fotosfeer).

In 1891 opende Aug. Schmidt een nieuw gezichtspunt door aan te toonen dat een geheel gasvormig lichaam van de afmetingen der

zon, als daarin de dichtheid en het uitstralend vermogen geleidelijk — al ware het langzaam — van binnen naar buiten afnemen, er moet uitzien als een cirkelvormige, helder lichtgevende schijf met een scherpen rand, eenvoudig ten gevolge van de kromming die de lichtstralen ondergaan wegens den radialen dichtheidsgradient. Dat de zon zich van alle zijden als een cirkelvormige schijf vertoont, is dus *niet* een voldoende grond om aan te nemen dat er een werkelijke „fotosfeer" bestaat, d.w.z. een laag die zich kenmerkt door een plotselinge, of zelfs maar snelle, verandering in de physische eigenschappen der zonnematerie.

Tegen de bekende zonnetheorie van SCHMIDT werd echter het gewichtige bezwaar aangevoerd, dat zij niet behoorlijk rekening hield met de gevolgen van absorptie en verstrooiing van het licht [1]). Stralen die binnen de „kritische sfeer" zulke lange spiraalvormige wegen hadden afgelegd, zouden zoo goed als geheel uitgedoofd zijn vóór zij naar buiten traden ; zij zouden onmogelijk zóó veel energie uit de gloeiende kern nog kunnen met zich voeren als noodig ware om de helderheid voort te brengen, die men waarneemt in de randdeelen van de schijf. In haar oorspronkelijken vorm kan de optische uitlegging van den zonsrand niet worden gehandhaafd.

Evenmin is het mogelijk, de wolken-theorie van de fotosfeer te aanvaarden, omdat de uitkomsten der stralingsmetingen, uitgevoerd bij Maastricht tijdens de ringvormige zonsverduistering van 1912 [2]), niet veroorloven de helderheidsvermindering van het midden naar den rand der schijf toe te schrijven aan een absorbeerende of verstrooiende zons-atmosfeer. Immers het bleek dat de gassen, buiten de fotosfeer gelegen, slechts een betrekkelijk onbeduidend vermogen tot absorbeeren en verstrooien bezitten. De fotosfeer kan derhalve niet een lichaam zijn van zoodanigen aard, dat het zich vertoonen zou als een *gelijkmatig* lichtende schijf indien de omringende gassen er niet waren. Integendeel, aan de fotosfeer zelve moet de eigenschap toekomen, er veel helderder uit te zien wanneer zij beschouwd wordt in de richting naar het middelpunt, dan wanneer de gezichtslijn met den voerstraal van het beschouwde punt der fotosfeer een hoek maakt ; en de wet volgens welke de helderheid varieert met dien hoek is verschillend voor licht van verschillende golflengten.

Welke nu ook de oorzaken mogen zijn, die maken dat de zon sterker straalt in de radiale richting dan in andere richtingen — men zal ze moeten zoeken in lagen, gelegen *onder* het niveau dat

---

[1]) R. EMDEN, Gaskugeln, S. 388–394.
E. PRINGSHEIM, Physik der Sonne, S. 266–270.
[2]) Versl. Afd. Natuurk. XXI, 1499. (1913).

5

men doorgaans aanduidt als „oppervlakte van de fotosfeer". Die lagen moeten uit doorschijnende gassen bestaan, want zelfs een ijle mist van condensatieproducten zou, als hij een laag van een duizendtal kilometers dikte innam, daaraan een stralend en verstrooiend vermogen geven, dat in alle richtingen nagenoeg evengroot zou zijn. Zulk een vermogen bezit de fotosfeer niet.

Nemen we dus aan, op grond van de Maastrichtsche resultaten, dat de gassen buiten de fotosfeer het licht slechts uiterst weinig verzwakken, dan kunnen we uit de directe waarneming van de helderheidsverdeeling over de zonneschijf (Vogel, Abbot) afleiden, hoeveel licht van een gegeven golflengte een punt M, ergens in het fotosfeerniveau gelegen, gemiddeld doorlaat in verschillende richtingen. Voor iedere golflengte afzonderlijk laat zich het resultaat gemakkelijk beschrijven met behulp van een „bestralingsoppervlak" $q\,p\,q_1$ (Fig. 1) [1],

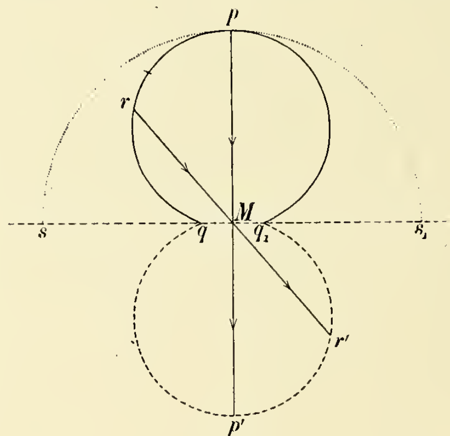


Fig. 1.

waarvan de voerstralen evenredig zijn aan de intensiteiten van het licht dat M uit de verschillende richtingen gemiddeld ontvangt. Door de voerstralen rM te verlengen en $Mr' = rM$ te maken, verkrijgen wij het „uitstralings- of emissie-oppervlak" $q\,p'q_1$, dat aanwijst hoe sterk de straling is die van het punt M in verschillende richtingen schijnt uit te gaan.

Om een verklaring te vinden van de schijnbare, tamelijk scherpe begrenzing der zon en van de wet volgens welke de helderheid over de zonneschijf verdeeld is, zal men nu naast emissie en absorptie óók in aanmerking moeten nemen de effecten van dispersie, breking en moleculaire verstrooiing van het licht, dat een geheel gasvormige

[1]) Hoe deze oppervlakken geconstrueerd worden, is beschreven in de Versl. Afdeeling Natuurk. Dl. XIX, p. 1401 (1911). Zie ook Handwörterbuch der Naturwissenschaften, VII. S. 830.

middenstof doorloopt. Eigenlijk hebben wij dus voor ons doel de volledige oplossing noodig van een omvangrijk natuurkundig vraagstuk, dat nog steeds onderhanden is [1]); maar in afwachting van de einduitkomsten waartoe het leiden zal, mogen wij trachten, hetgeen thans reeds bekend is toe te passen op de uitlegging van zonneverschijnselen.

Een der vragen die zich in het onderhavige geval bij den astrophysicus op den voorgrond dringen is: wat zou wel ongeveer de grootte kunnen zijn van den radialen dichtheidsgradient in de beschouwde lagen der zon?

Dit onderwerp is zeer volledig en vernuftig op thermodynamischen grondslag behandeld door R. Emden in zijn boek „Gaskugeln". Emden komt tot het boven reeds genoemde besluit, dat de dichtheid uiterst snel naar buiten moet afnemen; maar de juistheid zijner gevolgtrekking kan betwijfeld worden, want bij zijne berekeningen gaat Emden uit van de veronderstelling dat de algemeene aantrekkingskracht de eenige radiaal werkende kracht is waaraan de stof op de zon gehoorzaamt. Volgens den tegenwoordigen staat van onze physische kennis moeten wij echter beslist aannemen dat op de zon de gravitatie wordt tegengewerkt door den stralingsdruk en door de emissie van electronen en misschien van andere geladen deeltjes.

Op grond van zuiver theoretische beschouwingen een schatting te wagen van de grootte dier tegenwerking, zou voor het oogenblik even voorbarig zijn, als haar bestaan te ontkennen; maar dat die tegenwerking zoo gering niet is, kan men vermoeden naar aanleiding van het feit, dat tal van zonneverschijnselen veel beter te begrijpen zijn wanneer men onderstelt dat de radiale dichtheidsgradient aanmerkelijk kleiner is dan die, welke aan de werking der graviteit alléén zou beantwoorden. In dit verband zouden we willen herinneren aan de raadselachtige eigenschappen van de rustige, zwevende protuberanties. Bij het belangwekkende onderzoek van de lange reeks van waarnemingen omtrent protuberanties, uitgevoerd in het Haynald Observatorium te Kalocsa [2]), komt Fényi zeer beslist tot de over-

[1]) Rayleigh, Phil. Mag. [5] **47**, 375, 1899.

A. Schuster, Astrophysical Journal **21**, 1, 1905.

H. A. Lorentz, The theory of Electrons, Leipzig 1909.

L. Natanson, Bulletin de l'académie des sciences de Cracovie, Avril 1907, Décembre 1909.

W. H. Julius, Versl. Afd. Natuurk. XIX, 1007 en 1395, 1911.

L. V. King, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A **212**, 375, 1912.

[2]) Publikationen des Haynald Observatoriums, Heft X, 138, (1911). Vergelijk ook: Fényi, Ueber die Höhe der Sonnenatmosphäre. Mem. Spettr. ital. (2), I, 21, (1912).

tuiging dat vele goed geconstateerde feiten betreffende zwevende protuberanties slechts te verklaren zijn, indien in de zonneatmosfeer zekere afstootende krachten werken, waardoor de zwaartekracht verminderd wordt tot op een klein deel (ongeveer $^1/_{80}$) van de gewoonlijk daarvoor aangenomen waarde.

Onze hypothese dat een dergelijke werking, die den invloed der gravitatie voor een groot deel opheft, bestaat in alle voor ons oog toegankelijke lagen van de zon, is derhalve zeker niet minder aannemelijk dan de gangbare, meer beperkende hypothese volgens welke uitsluitend de algemeene aantrekkingskracht den radialen gradient zou beheerschen [1]).

§ 2. Wij moeten nu trachten ons voor te stellen, hoe in een doorschijnende gasvormige middenstof, waarin de drukking slechts langzaam naar buiten afneemt, de schijnbaar scherpe zonsrand ontstaan kan.

Zooals reeds opgemerkt, is de vernuftige optische verklaring van Schmidt niet vol te houden. Intusschen is het door hem op den voorgrond gebrachte beginsel van straalkromming een blijvende aanwinst voor de astrophysica; men kan er de volgende uitlegging van den zonsrand uit afleiden, die niet afstuit op de bezwaren welke tegen Schmidt's verklaring zijn geopperd.

Fig. 2 moge een aequatoriale doorsnede van de zon voorstellen. Men kan er nauwelijks aan twijfelen dat er behalve de geleidelijke, vermoedelijk langzame variatie van optische dichtheid die samengaat met het naar buiten afnemen van de drukking, tevens een ingewikkeld net van *onregelmatige optische dichtheidsgradiënten* zijn moet, als gevolg niet alleen van de plaatselijke drukverschillen in de gebieden der convectiestroomen en zonnewervels, maar ook van de verschillen

---

[1]) In Deel **31** van het Astrophysical Journal, p. 166 (1910) heeft J. A. Anderson kritiek geoefend op mijne mededeeling „Regelmatige gevolgen van onregelmatige straalbreking in de zon" (Versl. Afd. Natuurk. XVIII, 181, 1909). Zijn weerlegging van het denkbeeld dat straalbreking van groot gewicht zou kunnen zijn in de physica der zon, berust geheel op de volgende twee onderstellingen: 1. de fotosfeer kan worden beschouwd als een volkomen gelijkmatig lichtende oppervlakte, wier stralend vermogen ongeveer beantwoordt aan de bekende cosinus-wet, en 2. op de zon is het gewicht van een gas 27,3 maal zoo groot als op aarde. Wij kunnen thans, naar ik meen, veilig beweren dat de eerste onderstelling in strijd is met waargenomen feiten, en dat de tweede onderstelling een onbewezen dogma is, waarvan de juistheid op goede gronden betwijfeld kan worden.

Bovendien heeft Anderson een zeer belangrijk punt over het hoofd gezien, namelijk dat aanzienlijke gradienten van optische dichtheid kunnen voortvloeien uit verschillen in temperatuur of in samenstelling van een gasmengsel, zelfs bij gelijkmatige drukking.

in temperatuur en in samenstelling, welke in het gasmengsel veelvuldig moeten worden aangetroffen.

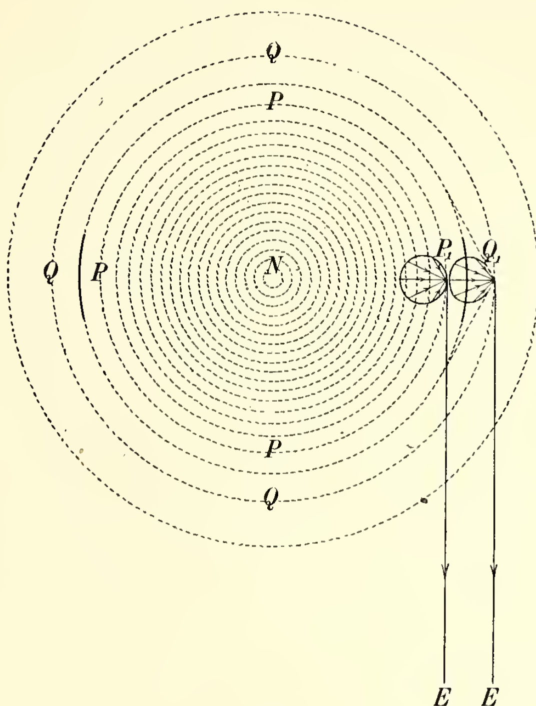


Fig. 2.

De gemiddelde steilheid dier onregelmatige gradiënten van optische dichtheid neemt zeer waarschijnlijk af bij overgang van een niveau P naar een hooger gelegen niveau Q.

Denken wij ons nu de „bestralingsoppervlakken" geconstrueerd voor een punt P_1 van het niveau P en voor een punt Q_1 van Q. In de laag Q mogen nu de onregelmatige gradienten in het algemeen zoo zwak zijn, dat stralen die haar verlaten volgens een raaklijn Q_1E in de richting naar de aarde, bijna nimmer een zoo groote afwijking hebben ondergaan dat zij afkomstig zouden kunnen zijn uit eenig punt van het bestralingsoppervlak van Q_1. Deze toestand zal heerschen indien de gemiddelde kromtestraal van lichtstralen, rakende aan het niveau Q, grooter is dan bijvoorbeeld driemaal de straal van den bol Q. De waarnemer ontvangt dan weinig licht van Q_1; hij zal oordeelen dat het niveau Q buiten de fotosfeer gelegen is.

Zijn daarentegen in een laag P de gradiënten zoo veel steiler, dat daar de gemiddelde kromtestraal van tangentieele lichtstralen kleiner is dan bijvoorbeeld een derde gedeelte van den straal van den bol P, dan mogen wij verwachten dat van de bestraling die P_1 uit

verschillende richtingen treft, een merkbaar gedeelte voldoende gekromd zal worden in de omgeving van P_1, om zich langs de raaklijn $P_1 E$ naar de aarde te kunnen begeven. De waarnemer zal nu oordeelen dat P_1 behoort tot de zonneschijf.

De overgang van de schijf tot haar omgeving zal nu een *plotselinge* schijnen, wanneer de kleinste afstand tusschen niveaux als P en niveaux als Q minder bedraagt dan 700 kilometers (één seconde boogs). Deze voorwaarde is bestaanbaar met een betrekkelijk kleinen radialen druk-gradient; immers zij vordert slechts dat de gemiddelde kromtestraal[1] $\varrho = n : \frac{dn}{ds}$ van lichtstralen, gebogen door onregematige gradiënten van optische dichtheid, in Q ongeveer 9 maal grooter is dan in P. (Zelfs een kleinere verhouding zou ook nog wel voldoende zijn). Er zal zich dan tusschen P en Q een cirkelvormige grens vertoonen, gelegen in een diametraalvlak loodrecht op de gezichtslijn, maar daarmede correspondeert geen physisch te onderkennen „bol"; een eigenlijke „zonsoppervlakte" bestaat niet[2].

In een niveau P juist binnen de schijnbare fotosfeer kan de gemiddelde waarde van ϱ nog de orde van grootte 10^{10} cm. bezitten. Aan dergelijke geringe krommingen van lichtstralen beantwoorden dichtheidsgradienten, zóó klein, dat men hun aanwezigheid alleszins

1) „Gemiddelde kromtestraal" is hier gebezigd als een verkorte uitdrukking voor: „de kromtestraal, beantwoordende aan de gemiddelde waarde van dien radialen component der onregelmatige dichtheidsgradiënten, die naar het middelpunt der zon gericht is."

2) Men zou kunnen meenen dat de hier gedefinieerde grens denzelfden straal heeft als de kritische sfeer van Schmidt zou hebben, en dus feitelijk daarmede samenvalt. Bij nader overweging zal men echter zien dat de twee begrippen geheel verschillend zijn. Duidelijk komt dit bijv. aan den dag als wij ons een bolvormige vloeistofmassa (met straal R) voorstellen, waarvan de *gemiddelde* optische dichtheid overal dezelfde is en in wier midden een gloeilamp met grooten melkglasballon als lichtbron geplaatst is. Een „kritische sfeer" in den zin van Schmidt's theorie zou men in dat medium niet kunnen aantreffen. Laat de vloeistof een mengsel zijn van oplossingen van keukenzout en van glycerine met gelijk soortelijk gewicht doch ongelijk lichtbrekend vermogen (zie Versl. Afd Natuurk. XVIII p. 185, 1909), en onderstellen wij nu, dat slechts in de buitenste bolschaal de menging volledig heeft plaats gehad, terwijl daarbinnen, in den bol wiens straal $^1/_2 R$ bedraagt, de twee oplossingen wel door elkander geroerd, maar toch nog min of meer gescheiden zijn, zoodat daar — bij gelijke *gemiddelde* optische dichtheid — nog tallooze onregelmatige gradiënten worden aangetroffen. Dan zou zich een grens tusschen licht en donker vertoonen, vergelijkbaar met wat de zonsrand is volgens onze theorie.

De in den text gegeven uitlegging van de fotosfeer sluit natuurlijk in zich een verklaring van de omkeerende laag en de chromosfeer, zoodra wij ook op de lichtsoorten die anomale dispersie ondergaan onze aandacht vestigen. Over dit onderwerp zullen wij echter thans niet uitweiden.

waarschijnlijk moet achten. Onderstellen wij eens dat waterstof een hoofdbestanddeel van de zichtbare lagen vormt, dan kunnen wij de gemiddelde refractie-constante $R = \frac{n-1}{\Delta}$ van het medium op 1,5 schatten. Substitueeren we deze waarde, benevens $\varrho = 10^{10}$, in de betrekking [1])

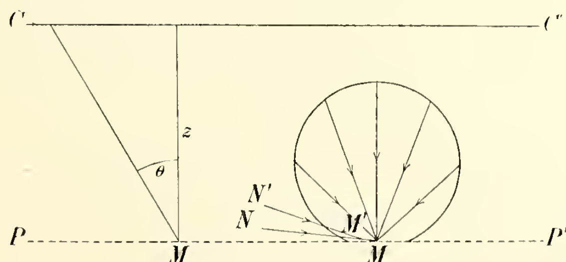
$$\frac{d\Delta}{ds} = \frac{1}{R\varrho},$$

dan komt er voor den dichtheidsgradient 6×10^{-11}, hetgeen beduidt dat in twee punten die 1 kilometer (10^5 cm.) van elkaar verwijderd zijn, de dichtheid slechts 0,000006, of 0,5 °/₀ van de dichtheid onzer aardsche atmosfeer, behoeft te verschillen. Het zou inderdaad uiterst merkwaardig zijn indien de algemeene circulatie in de zon geen plaatselijke verschillen van temperatuur en van samenstelling der gasmassa teweegbracht, voldoende om zóó kleine gradienten te doen ontstaan. In een laag, waar de gemiddelde dichtheid niet grooter is dan die van onze aardsche atmosfeer bij den zeespiegel, zou bijv. slechts noodig wezen een temperatuur-gradient van 1°.4 C per kilometer.

§ 3. In onze dioptrische opvatting van de fotosfeer ligt mede een verklaring opgesloten van de wet der helderheidsverdeeling over de zonneschijf.

Dit vraagstuk kunnen wij namelijk ook aldus formuleeren: wat is de oorzaak van het feit dat het *bestralingsoppervlak* van een punt M, ergens in of nabij het „fotosferisch niveau" gelegen, juist die bijzondere gedaante heeft (verschillend naar gelang van de uitgekozen golflengte), welke ons uit directe waarneming bekend is?

Laat PP' (Fig. 3) een deel van het fotosfeer-niveau voorstellen,



CC' een deel van een ander, zooveel dieper gelegen niveau, dat dáár de zonsmaterie dicht genoeg is om licht met een continu spectrum uit te stralen.

---

[1]) Zie Versl. Afd. Natuurkunde XV, 326, (1906).

Hoewel de middenstof die M omgeeft een mengsel is van slechts selectief absorbeerende gassen, doorschijnend voor het grootste deel van het spectrum, zoo is die doorschijnendheid toch niet absoluut. Door *moleculaire verstrooiing* (RAYLEIGH)[1]) namelijk wordt een directe lichtbundel verzwakt volgens de wet

$$I = I_0 e^{-sz}, \text{ waarin } s = \frac{32\pi^3(n-1)^2}{3\lambda^4 N};$$

maar wanneer de lichtbron een gloeiende oppervlakte CC' is, die per oppervlakte-eenheid de energie I_0 uitstraalt, en indien dan het verstrooide licht zelf mee in rekening gebracht wordt, zal (zooals SCHUSTER vond)[2]) de energie die per vlakte-eenheid het niveau PP' verlaat bij benadering aldus worden uitgedrukt:

$$I = I_0 \frac{2}{2 + sz}.$$

Wij weten, dat deze formule voor een heterogene atmosfeer niet rigoureus geldt, en ook niet streng op schuine richtingen toepasselijk wordt als wij eenvoudig z door $z \sec\theta$ vervangen; maar als eerste benadering zullen we toch stellen:

$$J = J_0 \frac{2}{2 + sz \sec\theta},$$

waarin nu J en J_0 betrekking hebben op oppervlakte-eenheden, onderscheidenlijk in de lagen PP' en CC' zóó gekozen, dat zij loodrecht staan op de beschouwde richting. Onderstellen wij nu dat J_0 dezelfde waarde heeft voor alle richtingen, dan blijkt J af te nemen voor toenemende waarden van θ, en wel op een wijze die met de gedaante van het bestralingsoppervlak in goede overeenstemming is[3]).

Een der redenen waarom men niet verwachten mag dat de laatstgenoemde vergelijking den toestand *volkomen* zou weergeven is, dat zij geen rekening houdt met de veranderingen van richting, die de directe lichtbundels op hun weg door het medium kunnen onder-

1) RAYLEIGH, Phil. Mag. [5] **47**, 375, (1899).

2) SCHUSTER, Astroph. Journ. **21**, 1, (1905).

Ook ABBOT, in zijn boek „The sun" (1911) voert moleculaire verstrooiing in als een hoofdoorzaak voor het fotosfeerverschijnsel.

3) Indien namelijk sz veel grooter is dan 2, wordt de uitdrukking ten naaste bij:

$$J = J_0 \frac{2}{sz} \cos\theta,$$

en dit is de vergelijking van een bol die het fotosfeer niveau aanraakt in M. Construeert men nu het bestralingsoppervlak met de waarden voor violet licht, voorkomende in de bekende tabel van VOGEL, dan blijkt het grootste deel ervan treffend te gelijken op zulk een bol.

gaan. Wanneer θ nadert tot $90°$, doet onze formule J naderen tot nul, terwijl toch in werkelijkheid de lichtsterkte aan den rand slechts afneemt tot waarden die, naar gelang van de kleur, 0.13 tot 0.30 van de maximale bedragen.

Het is nu echter duidelijk, dat breking door onregelmatige dichtheidsgradiënten de oorzaak moet zijn van deze tegenspraak; immers een straal die M bereikt volgens NM (θ bijna $= 90°$), zou naar die richting toe gebogen hebben kunnen zijn uit een richting $N'M'$ voor welke θ een kleinere waarde heeft, zoodat J een grootere waarde zal krijgen dan die, welke aan de formule beantwoordt. Juist deze gang van zaken is het, waarop onze verklaring van den zonsrand gebaseerd werd.

Beschouwen wij derhalve de gezamenlijke uitwerking van verstrooiing en onregelmatige breking, dan zijn de uitkomsten waartoe de theorie leidt in overeenstemming met de waargenomen gedaante van het bestralingsoppervlak, dus met de wet volgens welke (voor eene bepaalde lichtsoort) de stralingssterkte afneemt van het centrum naar den rand der zonneschijf.

Dat de helderheidsverdeeling in sterke mate afhankelijk is van de *golflengte*, ligt eveneens in de theorie opgesloten. Onderscheiden wij de grootheden die bijv. op rood en op violet licht betrekking hebben, door aanhechting van de indices r en v. In het midden van de schijf, waar $\theta = 0$ is, bestaat tusschen de intensiteiten van het roode en het violette licht de verhouding:

$$p_0 = \frac{J_r}{J_v} = \frac{J_{o,r}}{J_{o,v}} \cdot \frac{2 + s_v z}{2 + s_r z},$$

waarin, volgens de formule van Rayleigh voor den diffusiecoëfficient, $s_v > s_r$ (indien namelijk licht dat anomale dispersie ondergaat buiten beschouwing wordt gelaten, zoodat wij de ongelijkheid van n_v en n_r mogen verwaarloozen).

Op een afstand van het midden, correspondeerende met den hoek θ, is de verhouding

$$p_\theta = \frac{J_{o,r}}{J_{o,v}} \cdot \frac{2 + s_v z \sec\theta}{2 + s_r z \sec\theta}.$$

De tweede factor van p_0 is grooter dan de eenheid, en p_θ is grooter dan p_0. Dit beteekent dat de langere golven meer en meer de overhand krijgen naarmate wij ons van het midden der schijf verwijderen. Met toenemende waarden van $\sec\theta$ nadert p_θ tot de grenswaarde:

$$p_{90} = \frac{J_{o,r}}{J_{o,v}} \cdot \frac{s_v}{s_r} = \frac{J_{o,r}}{J_{o,v}} \cdot \frac{\lambda_r^4}{\lambda_v^4};$$

door de lichtbreking in de onregelmatige dichtheidsgradiënten zal intusschen deze verhouding eenigszins gewijzigd worden.

§ 4. Alles samengenomen schijnt dus de bovenstaande fotosfeertheorie een bevredigende verklaring te kunnen geven van den zonsrand en tevens van het hoofdkarakter der helderheidsverdeeling voor verschillende lichtsoorten, zooals men die uit de spectrofotometrische bepalingen van VOGEL kent.

Zij omvat bovendien een uitlegging van de *granulaties* als effecten van straalbreking. Indien ANDERSON [1]) en andere astrophysici terecht waren uitgegaan van de onderstelling, dat het bestralingsoppervlak van een punt M nabij het fotosferisch niveau een *halve* bol $s\,p\,s_1$ (zie fig. 1, blz. 66) moest zijn, dan zouden inderdaad onregelmatige gradiënten van optische dichtheid geen storing van eenige beteekenis kunnen brengen in de gelijkmatige helderheid van de zonneschijf, behalve in zeer bijzondere gevallen. Maar hunne onderstelling is zonder twijfel onjuist; de gemiddelde sterkte van het licht dat door M gaat verandert aanmerkelijk met de waarde van den hoek θ; de onregelmatige breking der lichtstralen moet dus noodzakelijk leiden tot verscheidenheid van lichtsterkte op de schijf.

Golven die anomale refractie ondergaan, zullen natuurlijk door dezelfde gradiënten in sterkere mate dan de overige golven worden gebroken. Dezen gedachtengang nader uitwerkende komt men tot verklaringen van spectroheliografische resultaten [2]), waarbij wij thans niet zullen verwijlen.

Een paar opmerkingen moeten wij hier nog maken in verband met onze zonnevlekken-hypothese van 1909 [3]). Wij onderstelden dat een vlek een gebied is, waar van een centraal minimum uit de optische dichtheid toeneemt met een geleidelijk afnemenden gradiënt. Indien zonnevlekken wervelgebieden zijn, is het zeer waarschijnlijk dat een dergelijke dichtheidsverdeeling daar bestaat. Wanneer nu door zulk een structuur heen het licht zich voortplant, afkomstig van een uitgestrekte lichtbron die straalt, zooals de fotosfeer, met intensiteiten welke afnemen van het midden naar den rand, dan moet — wat gemakkelijk kon worden ingezien — de straalbreking juist die kenmerkende optische verschijnselen teweegbrengen welke men waarneemt in een zonnevlek: een kernschaduw omringd door een halfschaduw. En nam men de effecten van anomale dispersie in aanmerking, dan voerde dezelfde redeneering tot een verklaring van de voornaamste

[1]) Astroph. Journal **31**, 166 (1910).

[2]) Zie Versl. Afd. Natuurk. XIII, 138, (1904); XVII, 193, (1908); XVIII, 913 (1910).

[3]) Zie Versl. Afd. Natuurk. XVIII, 188, (1909).

eigenschappen van het vlekspectrum. Onlangs is het ons gelukt, in het laboratorium een typische „zonnevlek” te doen ontstaan door de breking van licht in een wervelende gasmassa; daarbij vertoonden zich een aantal verschijnselen die groote overeenkomst hadden met bijzonderheden, waargenomen aan werkelijke zonnevlekken. Een beschrijving van deze proeven en van de denkbeelden die zij wekken aangaande verschillende problemen op het gebied der zonnevlekken (bijv. aangaande den schijnbaren invloed der aarde op het ontstaan en de ontwikkeling van vlekken) moet tot een latere mededeeling worden uitgesteld.

Thans willen wij slechts den nadruk leggen op het feit, dat de genoemde vlekkentheorie geheel en al past bij onze dioptrische verklaring van de fotosfeer. De niveaux waar vortexbeweging zou moeten voorkomen om vlekverschijnselen te doen ontstaan, zullen gelegen moeten zijn ergens tusschen bollen die met PP en QQ van onze fig. 2 correspondeeren. De toestanden in een vlek behoeven niet zeer verschillend te zijn van die, welke heerschen in de omringende gebieden der zon. Zij zijn hoofdzakelijk gekenmerkt door: 1°. de roteerende beweging, die aanleiding geeft tot het ontstaan van een magnetisch veld en tot een stelselmatige rangschikking van de dichtheidsgradiënten (welke overigens niet veel steiler behoeven te zijn dan de gemiddelde gradiënten elders in dezelfde niveaux aanwezig), en 2°. de verschillen in temperatuur en in samenstelling van het gasmengsel, die door den bijzonderen vorm van circulatie worden teweeggebracht.

Samenvatting.

Verschillende meeningen aangaande het wezen der fotosfeer werden kritisch besproken, en er werd een nieuwe dioptrische uitlegging van de voornaamste fotosfeerverschijnselen voorgeslagen.

Physiologie. — De Heer C. EIJKMAN biedt namens de Heeren C. J. C. VAN HOOGENHUYZE en J. NIEUWENHUYSE een mededeeling aan: *„De invloed van alkohol op de respiratorische gaswisseling in rust en bij spierarbeid.”*

(Mede aangeboden door den Heer C. A. PEKELHARING).

Uit vroegere proeven[1]) was ons gebleken, dat de temperatuur van de omgeving invloed uitoefent op de respiratorische gaswisseling bij spierarbeid en wij meenden te kunnen besluiten, dat spierarbeid

[1]) C. J. C. VAN HOOGENHUYZE en J. NIEUWENHUYSE: De invloed van het jaargetijde op de respiratorische gaswisseling in rust en bij spierarbeid. Zittingsverslag van de Koninklijke Akademie van Wetenschappen Amsterdam 26 October 1912.

bij hooge temperatuur der omgeving minder oeconomisch geschiedt dan bij lagere temperatuur.

Het was nu ons plan, na te gaan, in hoeverre het gebruik van alkohol op de respiratorische gaswisseling bij spierarbeid bij lagere en hoogere temperatuur der omgeving invloed heeft. Daarvoor was noodig, eerst na te gaan of ook in rust het gebruik van alkohol veranderingen teweegbrengt in de stofwisseling.

Hierover bestaan proeven van GEPPERT[1]) en van N. ZUNTZ en BERDEZ[2]), welke het resultaat hadden, dat bij niet al te groote doses alkohol (30—75 cc.) het zuurstofverbruik gelijk of nagenoeg gelijk gebleven, de koolzuurafgifte dienovereenkomstig gewoonlijk iets verminderd was. Immers alkohol levert bij een zelfde zuurstofverbruik een geringer hoeveelheid koolzuur dan de andere voedingsstoffen.

Bij de proeven, welke wij genomen hebben, dienden wij zelf als proefpersoon. Beiden zijn geen geheelonthouders, doch wij maken evenmin geregeld gebruik van alkohol.

Wij gingen bij de rustproeven aldus te werk. 's Morgens om 9 uur ging de proefpersoon op een gemakkelijken stoel liggen, en werd volgens de methode, door ZUNTZ en GEPPERT aangegeven, een bepaling gedaan van het zuurstofverbruik en de koolzuurafgifte. Na afloop hiervan werd door den proefpersoon in eens genomen 60 cc. alkohol van 96 %, met 90 cc. water verdund. Na 10 min. rustig liggen, werd gedurende 10 min. door de ventielen geademd, waarna de lucht in de buretten verzameld werd voor de analyse. Dit laatste duurde ± 6 minuten, en geschiedde dus bij de eerste alkoholproef 20—26 minuten na 't nemen van den alkohol. 1 uur na afloop hiervan werd wederom met een proef begonnen en evenzoo 's middags 3 uur. Ook hierbij werd gedurende 10 min. door de ventielen geademd, alvorens de lucht voor de analyse verzameld werd.

De alkoholdagen werden ter vergelijking afgewisseld met alkoholvrije dagen, waarop de proeven overigens op geheel dezelfde wijze geschiedden, terwijl in plaats van den alkohol dezelfde hoeveelheid water gedronken werd.

Bij J. N. werden als gemiddelde van de proeven op de 5 dagen van het gebruik van alkohol de volgende cijfers gevonden :

---

[1]) GEPPERT Einwirkung des Alkohols auf den Gaswechsel des Menschen. Archiv. f. Exper. Path. und Ther. Bd XXII S. 367. 1887.

[2]) R. ZUNTZ und BERDEZ Fortschritte der Medicin 1887. Heft 1. Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung des Weingeistes auf den Respirationsprocess des Menschen.

	CO_2		O_2		respiratiequotient	
a. vóór 't gebruik van alkohol ('s morgens 9 u.)	215.1	max. 227.9 min. 201.2	248.2	max. 255.4 min. 236.6	0.867	max. 0.892 min. 0.826
b. 20 min. na 't gebruik van alkohol	196.8	max. 201.4 min. 190.0	251.5	max. 260.4 min. 244.6	0.782	max. 0 809 min. 0.765
c. 1 uur na *b*	187.9	max. 200.7 min. 177.0	251.5	max. 258.8 min. 236.8	0.747	max. 0.781 min. 0.687
d. 's middags 3 u.	214.3	max. 232.7 min. 197.6	250.2	max. 267.5 min. 234.0	0.858	max. 0.933 min. 0.791

terwijl de gemiddelden van de 4 dagen *zonder* alkoholgebruik de volgende waren:

	CO_2		O_2		respiratiequotient	
b' 's morgens 9½ u.	225.6	max. 235.7 min. 214.9	251.7	max. 258.4 min. 248.4	0.896	max. 0.943 min. 0.851
c' 1 uur na *b'*	211.1	max. 218.2 min. 198.7	252.3	max. 264.2 min. 239.4	0.839	max. 0.898 min. 0.752
d' 's middags 3 u.	224.7	max. 239.3 min. 208.1	247.2	max. 250.7 min. 242.2	0.909	max. 0.988 min. 0.831

Bij v. H. werden als gemiddelden van de 5 dagen met alkoholgebruik de volgende cijfers gevonden:

	CO_2		O_2		respiratiequotient	
a. vóór 't gebruik van alkohol ('s morgens 9 u.)	266.0	max. 284.2 min. 253.2	293.2	max. 303.8 min. 283.9	0.908	max. 0.987 min. 0.862
b. 20 min. na 't gebruik van alkohol	210.5	max. 235.8 min. 170.5	292.0	max. 306.2 min. 279.9	0.720	max. 0.780 min. 0.606
c. 1 u. na *b*	212.4	max. 234.7 min. 196.3	286.1	max. 295.4 min. 280.1	0.742	max. 0.795 min. 0.690
d. 's middags 3 u.	259 0	max. 291.6 min. 225.2	330.5	max. 347.3 min. 310.2	0.782	max. 0.873 min. 0.726

en als gemiddelden van de 4 dagen *zonder* alkoholgebruik:

	CO_2		O_2		respiratiequotient	
b' 's morgens 9½ u.	264.2	max. 304.8 min. 238 5	290.9	max. 309 7 min. 283.7	0.906	max. 0.985 min. 0.859
c' 1 u. na *b'*	222.4	max. 250.0 min. 205.3	283.4	max. 308.0 min. 270.8	0.785	max 0.811 min. 0.758
d' 's middags 3 u.	260.4	max. 291.6 min. 237.0	303.1	max. 318.4 min. 293.4	0.843	max. 0.916 min. 0.785

Het O_2 verbruik en de CO_2-productie zijn hierbij aangegeven in cc. per min., gereduceerd tot 0° en 760 mm. kwikdruk.

Het resultaat is dus, dat zoowel op de dagen met, als op die zonder alkoholgebruik, de hoeveelheid uitgeademd koolzuur gedurende de ochtenduren geringer wordt, echter in het eerste geval in grootere mate, terwijl de hoeveelheid zuurstof bij N. den geheelen dag dezelfde blijft, bij v. H. echter alleen gedurende de ochtenduren, maar 's middags op de alkoholdagen hooger is dan op de alkoholvrije dagen.

Men mag dus wel aannemen, dat in overeenstemming met de proeven van Atwater en Benedict [1]) de alkohol niet alleen verbrand wordt (verlaging van het respiratiequotient) maar ook sparend kan

[1]) Atwater and Benedict. Memoirs of the National Academy of Sciences 1902.

werken voor het organisme, althans gedurende eenige uren na het nemen van den alkohol. Immers de hoeveelheid verbruikte zuurstof blijft gelijk. Bij v. H. echter ziet men, dat 's middags de zuurstofcijfers op de dagen van alkoholgebruik doorloopend, zij 't ook niet veel, hooger zijn, dan die op de contrôledagen. De verklaring hiervan is uiterst moeilijk. Wanneer men uit de cijfers van 't respiratiequotient, welke laag zijn, zou willen besluiten, dat de alkohol nog niet geheel verbrand is (ook bij N. is het respiratiequotient 's middags iets lager dan dat vóór het nemen van alkohol en dan dat op de controledagen) dan zou men kunnen aannemen, dat de stofwisseling na het tweede ontbijt, dat bij v. H. overvloediger was dan de ochtendmaaltijd, terwijl ieder voor zich dagelijks ongeveer gelijk was, door invloed van den alkohol nog meer verhoogd wordt dan onder invloed van den maaltijd alleen. Op de dagen zonder alkoholgebruik werd immers bij v. H. ook al 's middags een hooger zuurstofcijfer gevonden dan 's morgens.

Bij N. waren deze verschillen niet te vinden. Bij hem waren beide maaltijden ongeveer gelijk.

Beide proefpersonen ondervonden na het nemen van den alkohol gedurende de ochtenduren den invloed daarvan alleen in zooverre, dat ze wat opgewekter waren dan gewoonlijk. maar 's middags waren beiden wat lusteloos en slaperig.

Nu dus de invloed van alkohol in rust op de stofwisseling nagegaan was, kon overgegaan worden tot het tweede gedeelte n.l. den invloed van alkohol bij spierarbeid.

Atwater en Benedict, die aan hun proefpersonen 72 gr. alkohol geven, in 6 porties verdeeld over een geheelen dag, durven uit hun proeven geen vast besluit te trekken. Ze zeggen, dat hoewel de utilisatie van de energie bij spierarbeid iets minder oeconomisch is met alkohol dan zonder alkohol, vooral bij grooten spierarbeid, het verschil ten gunste van het gewone voedsel zoo gering is, dat het geen praktische waarde heeft. Daaruit volgt, dat de energie van den alkohol bijna zoo goed gebruikt wordt als van de andere ingredienten, waarvoor hij in de plaats is gekomen.

Chauveau [1]), die aan een hond 48 gr. (= 60 cc.) alkohol gaf, zoodat het dier doezelig werd, vond, dat niettegenstaande het daardoor minder werk verrichtte, het lichaamsgewicht, vergeleken bij een contrôleproef, waarbij in de plaats van den alkohol een isodynamische hoeveelheid suiker was gegeven, afgenomen was. Deze uitkomst, die men algemeen geciteerd vindt, bewijst o.i. niet veel, daar gewichtsvermindering ook van andere factoren afhankelijk kan zijn, b.v. waterverlies door de

[1]) Chauveau, Comptes rendus de l'Ac. d. Sc. Paris, 1901, Tme 132.

diuretische werking van den alkohol. Overigens vindt CHAUVEAU, dat de CO_2-productie en het O_2-verbruik bij den arbeid onder den invloed van alkohol aanzienlijk zijn afgenomen (het laatste met 15,3 %). Om voor ons onbegrijpelijke redenen laat hij dit echter buiten beschouwing, om enkel gevolgtrekkingen te maken uit de verandering van het respiratiequotient. De juistheid dezer komt ons zeer betwistbaar voor, doch wij wenschen daarop niet nader in te gaan uit overweging, dat de hond van CHAUVEAU in verhouding tot zijn lichaamsgewicht zoodanig groote hoeveelheid alkohol kreeg, dat praktische resultaten daarbij niet voor den dag konden komen.

DURIG [1]), die zonder en met alkoholgebruik dezelfde bergtochten deed, en de resultaten daarvan met elkaar vergeleek, begon pas met zijn respiratieproeven, als hij mocht aannemen, dat de hoeveelheid opgenomen alkohol (30 à 40 cc. alkohol van 96 %) reeds verbrand was (ongeveer 2 uur na 't innemen) of nog slechts kleine hoeveelheden daarvan geoxydeerd werden. Hij komt tot het resultaat, dat, hoewel de alkohol gedurende den arbeid verbrandt en een deel van de daardoor beschikbare energie het lichaam ten goede komt en gebruikt wordt voor het verrichten van dien arbeid, onder invloed van den alcohol de geschiktheid, een bepaalden arbeid te verrichten, vermindert en gepaard gaat met een verhoogd stofverbruik. Terwijl na 't genot van alkohol de tijd, waarin de tocht volbracht werd, 20 proc. langer duurde, stond daartegenover slechts een energiebesparing in de tijdseenheid (afgeleid uit het zuurstofverbruik) van circa 7 proc.

Bij onze proeven werd de arbeid verricht met hetzelfde toestel, als vroeger [2]) door ons beschreven is (kamerfiets met stel- en meetbaren weerstand). De proef werd aldus ingericht: 's morgens om 9 u. werd eerst een bepaling gedaan, waarbij de proefpersoon rustig op de fiets zat, zonder te trappen; daarna trapte hij, vrij ademend, gedurende 20 minuten met een flinken weerstand ten einde zich te vermoeien, voordat de eigenlijke proef begon. De arbeid bedroeg hierbij 570 K.G.M. per min.; nu werd op de z.g. alkoholdagen in eens 60 cc alkohol van 96% gedronken met water tot 150 cc verdund en dadelijk daarna, gedurende 15 min. vrij ademend en 5 min. door de ventielen, getrapt. De weerstand was nu zoodanig, dat de arbeid evenals bij onze vroegere proeven bedroeg 380 K.G.M. per min. Hierna werd de expiratielucht voor de analyse opgevangen, terwijl de proefpersoon door bleef trappen.

1 uur later trapte de proefpersoon wederom gedurende 15 min.

---

[1]) DURIG, Beiträge zur Physiologie des Menschen im Hochgebirge III Pflüger's Archiv 1906 Bd 113 pag. 341.

[2]) C. J. C. v. HOOGENHUYZE en J. NIEUWENHUYZE l. c.

vrij ademend en 5 min. ademend door de ventielen, daarbij een arbeid verrichtend van 380 K.G.M. per min., waarop de lucht voor de analyse opgevangen werd, terwijl de proefpersoon door bleef trappen. Ditzelfde werd 's middags 3 u. nog eens herhaald.

Ter contrôle werd er op andere dagen precies hetzelfde gedaan zonder gebruik van alkohol. De proeven met alkohol hadden voor dezelfden proefpersoon om de 4 of 5 dagen plaats, zoodat van gewennen geen sprake was.

Subjectief vonden wij beiden, dat vooral dadelijk na het nemen van den alkohol de arbeid met meer gemak en genoegen gedaan werd, echter reeds de tweede keer d.i. dus ongeveer $1^1/_2$ uur na het nemen van den alkohol dit genoegen verminderde, terwijl het 's middags zelfs wat zwaarder viel, om denzelfden arbeid te doen.

Telkens werden 4 proefreeksen met en zonder alkohol gedaan De temperatuur, waarbij de volgende proeven plaats vonden, schommelde tusschen 8° en 15° C.

De bedoeling van de bepalingen in rust, vóór de trapproeven, was na te gaan, of de proefpersoon, zonder dat er iets gebeurd was, reeds afwijkingen in de respiratie vertoonde. Zooals men zien zal, is de gaswisseling dan vrij constant, en zijn de schommelingen onderling vrij gering.

J. N.: *met* gebruik van alkohol:

	CO_2		O_2		respiratiequotient	
a. in rust (vóór alkohol)	201.8	max. 209.6 min. 186.9	245.2	max. 252.7 min. 230.4	0.824	max. 0.880 min. 0.756
b. 20 min na alkohol drinken (trappend)	634.4	max. 657.0 min. 614.1	721.1	max. 740.6 min. 696.0	0.879	max. 0.897 min. 0.844
c. 1 u. na *b* (trappend)	659.6	max. 697.6 min. 603.7	780.9	max. 830.8 min 785.4	0.835	max. 0.850 min. 0.840
d. 's middags 3 u. (trappend)	723.5	max 775 7 min. 669.5	813.1	max. 824.9 min. 790.4	0.890	max. 0.940 min. 0.827

zonder gebruik van alkohol:

	CO_2		O_2		respiratiequotient	
a' in rust	205.1	max. 215.2 min. 187.7	254.5	max. 258.1 min. 248.3	0.805	max. 0.833 min. 0.756
b' 20 min. na water drinken (trappend)	706.1	max. 739.6 min. 685.0	803.1	max. 836.6 min. 780 3	0.879	max. 0.884 min. 0.876
c' 1 u. na *b'* (trappend)	702.1	max. 723.6 min. 664.9	805.9	max. 869.6 min. 778.6	0.873	max. 0.9[illegible]0 min. 0.825
d' 's middags 3 u. (trappend)	710.0	max. 725.1 min. 694.9	801.6	max. 817.4 min. 785.9	0.886	max. 0.923 min. 0.850

v. H. *met* gebruik van alkohol:

	CO_2		O_2		respiratiequotient	
a. in rust (vóór alkohol)	255.2	max. 264.0 min. 245.2	301.4	max. 326.0 min. 290.0	0.847	max. 0.870 min. 0.810
b. 20 min. na alkohol drinken (trappend)	631.7	max. 696.6 min. 599.8	787.6	max. 805.0 min. 773.1	0.813	max. 0.865 min. 0.763
c. 1 u. na *b* (trappend)	721.9	max. 789.3 min. 664.0	923.0	max. 941.7 min. 904.6	0.783	max. 0.840 min. 0.705
d. 's middags 3 u. (trappend)	804.6	max. 844.5 min. 751.3	944.1	max. 1001.0 min. 901.0	0.852	max. 0.879 min. 0.834

zonder gebruik van alkohol:

	CO_2		O_2		respiratiequotient	
a' in rust	243.5	max. 257.5 / min. 228.7	297.2	max. 303.5 / min. 285.6	0.821	max. 0.891 / min. 0.754
b' 20 min. na water drinken (trappend)	710.0	max. 801.3 / min. 642.7	837.7	max. 885.9 / min. 811.9	0.845	max. 0.904 / min. 0.792
c' 1 u. na *b'* (trappend)	698.9	max. 744.0 / min. 676.2	856.1	max. 908.1 / min. 818.6	0.817	max. 0.858 / min. 0.767
d' 's middags 3 u. (trappend)	749.7	max. 767.9 / min. 735.2	894.3	max. 914.8 / min. 880.2	0 839	max. 0.865 / min. 0.816

Uit deze cijfers ziet men, dat direkt na 't gebruik van alkohol zoowel de koolzuurcijfers als de zuurstofcijfers lager zijn dan die op de alkoholvrije dragen. De verhooging van het O_2-verbruik tengevolge van den spierarbeid bedraagt bij gelijke arbeidsprestatie voor N. in 't begin gem. 13.6% minder op de alkoholdagen, dan op de alkoholvrije dagen; 1 uur later is dit nog 2.8%. Bij v. H. bedraagt het bedoelde verschil aanvankelijk 10%, 1 uur later is echter bij v. H. het zuurstofcijfer hooger dan op den contrôledag (O_2 11.2%). Ook 's middags zijn bij v. H. beide cijfers op de alkoholdagen hooger dan op de alkoholvrije dagen (O_2 7.6%). Ook bij N. is dit het geval, maar hier zijn de verschillen al buitengewoon gering.

Terwijl bij N. het respiratiequotient geen regelmaat vertoont, ziet men bij v. H. op de alkoholdagen langzamerhand een vermindering; 's middags wordt echter weer hetzelfde cijfer gevonden als aan het begin van de proefreeks.

Waar dus uit deze proeven het besluit mag getrokken worden, dat door den alkohol de spierarbeid oeconomischer geschiedt, althans in het begin, en waar, zooals reeds gemeld, vroeger door ons gevonden was, dat bij hooge temperatuur der omgeving spierarbeid minder oeconomisch plaats vindt, hebben wij vervolgens nagegaan, of deze ongunstige werking door den alkohol misschien opgeheven of verminderd kon worden, m.a.w. welken invloed alkohol bij hooge temperatuur en spierarbeid op de gaswisseling heeft.

De proeven werden op precies dezelfde wijze ingericht als zoo juist is beschreven. Er werd gezorgd, dat de temperatuur in de kamer, waarin de proeven genomen werden, flink bleef boven de z.g. grenstemperatuur (21.5°), vroeger door ons gevonden, en bovendien ook, dat de relatieve vochtigheid zooveel mogelijk gelijk bleef, overeenkomende met die bij de lagere temperaturen en wel tusschen 50 en 60°.

De volgende gemiddelden werden gevonden:

N. bij een temp. van gem. 28° C.

met gebruik van alkohol:

	CO_2		O_2		respiratiequotient	
a. in rust (vóór alkohol)	200.6	max. 219.1 min. 190.2	261.3	max. 267.4 min. 252.0	0.767	max. 0.819 min. 0.719
b. 20 min. na alkohol (trappend)	723.0	max. 761.0 min. 664.6	881.5	max. 910.1 min. 830.2	0.820	max. 0.849 min. 0.786
c. 1 u. na *b* „	781.5	max. 830.5 min. 705.0	920.2	max. 979.0 min. 847.0	0 849	max. 0.872 min. 0.832
d. 's middags 3 u. „	900.4	max. 923.2 min. 868.2	992.3	max. 1040.0 min. 955.4	0.908	max. 0.925 min. 0.874

zonder gebruik van alkohol:

	CO_2		O_2		respiratiequotient	
a' in rust	202.9	max. 216.4 min. 184.5	266.6	max. 281.8 min. 256.3	0.762	max. 0.818 min. 0.720
b' 20 min. na water (trappend)	868.0	max. 890.0 min. 847.2	941.7	max. 972.1 min. 890.6	0.923	max. 0.981 min. 0.886
c' 1 u. na *b'* „	845.5	max. 869.6 min. 810.6	966.0	max. 1002.0 min. 932.1	0.876	max. 0.882 min. 0.868
d' 's middags 3 u. „	923.5	max. 951.5 min. 887.6	1022.5	max. 1117.0 min. 984.2	0.905	max. 0.934 min. 0.854

v. H. bij een temp. van gem. 28° C.,

met gebruik van alkohol:

	CO_2		O_2		respiratiequotient	
a. in rust (vóór alkohol)	264.3	max. 273.0 min. 256.4	315.2	max. 336.7 min. 304.4	0.839	max. 0.874 min. 0.811
b. 20 min. na alkohol (trappend)	800.5	max. 907.8 min. 719.9	995.9	max. 1075.0 min. 903.8	0.803	max. 0.868 min. 0.763
c. 1 u. na *b* „	842.8	max. 943.6 min. 739.2	1056.9	max. 1168.0 min. 973.8	0.799	max. 0.892 min. 0.741
d. 's middags 3 u. „	965.9	max. 1081.0 min. 829.6	1102.9	max. 1241.0 min. 998.6	0.876	max. 0.927 min. 0.830

zonder gebruik van alkohol:

	CO_2		O_2		respiratiequotient	
a' in rust	251.6	max. 286.1 min. 236.7	308.2	max. 319.5 min. 294.7	0.816	max. 0.905 min. 0 760
b' 20 min. na water (trappend)	878.3	max. 957.4 min 745.8	1048.9	max. 1134.0 min. 924.7	0.837	max. 0.881 min. 0.804
c' 1 u. na *b'* „	884.8	max. 987.0 min. 794.7	1060.6	max. 1110.0 min. 972.5	0.833	max. 0.889 min. 0.786
d' 's middags 3 u. „	948.3	max. 1052.4 min. 885.3	1094.9	max. 1174.0 min. 999.9	0.868	max. 0.938 min. 0.806

Uit deze cijfers blijkt, dat ook nu, bij deze hooge temperatuur, de alkohol invloed heeft gehad en wel in denzelfden zin als bij de lagere temperaturen, hoewel misschien iets minder. Bij beide proefpersonen immers zijn $^1/_2$ uur na het alkoholgebruik zoowel de cijfers van de koolzuurafscheiding als van het zuurstofverbruik kleiner dan die op de contrôledagen (bij N. 8 °/₀ O_2 verschil, bij v. H. 8.1 °/₀ O_2 verschil); na 1 u. echter is dit bij v. H. niet meer het geval, en bij N. in mindere mate (verschil van O_2 5.8 °/₀), terwijl 's middags eerder het omgekeerde waar te nemen valt, al zijn de verschillen daarbij gering.

Bij het beschouwen van alle cijfers wordt in de eerste plaats bevestigd, wat wij reeds vroeger gevonden hadden, n.l. dat bij hoogere temperatuur spierarbeid minder oeconomisch geschiedt dan bij lagere temperatuur. Verder vinden wij, dat zoowel bij hoogere als lagere temperatuur alkohol, kort na het drinken daarvan, invloed heeft op de respiratorische gaswisseling en wel zoodanig, dat deze verlaagd is; m.a.w. de spierarbeid geschiedt meer oeconomisch, Gaandeweg wordt deze invloed echter minder (bij den eenen proefpersoon vroeger dan bij den anderen) om zelfs min of meer in het tegendeel over te slaan. Dat bij den eenen proefpersoon (N.) de begunstigende invloed langer merkbaar was dan bij den anderen (v. H.) kan misschien het gevolg daarvan zijn, dat door beiden evenveel alkohol genomen werd (60 cc. alkohol van 96 $^{0}/_{0}$), terwijl de gewichten veel verschillen. N. weegt n.l. zonder kleeren $70^{1}/_{2}$ K.G., v. H. $87^{1}/_{2}$ K.G.

De resultaten, door ons verkregen, stemmen niet geheel overeen met die van Durig. In hoofdzaak is dit waarschijnlijk hieraan toe te schrijven, dat deze pas met zijn proeven begon, toen mocht aangenomen worden, dat de alkohol bijna geheel verbrand was, zoodat de aanvankelijk gunstige werking, als door ons gevonden werd, hem ontgaan is. Doch ook de ongunstige nawerking, door hem vermeld, is niet in die mate door ons gevonden.

Het lijkt ons ook een leemte in de proeven van Durig, dat de arbeidspraestatie in de tijdseenheid niet als bij onze proeven nauwkeurig gedoseerd en steeds gelijk was, maar eigenlijk aan het toeval werd overgelaten, met dit gevolg, dat de alkoholproeven steeds aanzienlijk langer duurden dan de alkoholvrije proeven. Daardoor zijn de uitkomsten der beide proefreeksen van Durig (met en zonder alkohol) niet goed onderling vergelijkbaar.

Een bezwaar tegen de proeven van Atwater en Benedict, waarop ook reeds door Durig gewezen werd, is de lange periode, waarover elke bepaling zich uitstrekte. Immers daardoor kan een eventueele gunstige werking door een ongunstige nawerking opgeheven worden, zoodat dan de totaalcijfers weinig veranderen en geen beeld geven van den werkelijken gang van zaken.

Uit onze proeven mag dus het besluit getrokken worden, dat niet alleen alkohol direct of indirekt energie levert voor spierarbeid, maar dat deze na het gebruik van alkohol ook aanvankelijk merkbaar oeconomischer geschiedt, zelfs onder de daarvoor ongunstige omstandigheden van een hooge temperatuur der omgeving. Die gunstige werking neemt langzamerhand af, om bij een der proefpersonen voor een ongunstige nawerking plaats te maken.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt een mededeeling aan van den Heer J. D. VAN DER WAALS Jr.: *„Over de verdeelingswet der energie."* III.

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

§ 9. *De ruimteverdeeling.*

In § 7 van mijn vorige mededeeling over dit onderwerp heb ik de afwijkingen van de ruimteverdeelingswet van BOLTZMANN ter sprake gebracht, maar ik heb daarvoor toen nog niet een mogelijke formule aangegeven. Een formule voor het algemeene geval kan ik ook thans nog niet aangeven. Voor een eenvoudig bijzonder geval echter wil ik trachten hier een formule op te stellen, die in overeenstemming is met hetgeen aangaande de kinetische energie bekend is. Dat bijzondere geval is het volgende.

Een groot aantal n_0 deeltjes bewegen in een ruimte V, die de volgende eigenschappen heeft: In een gedeelte der ruimte kunnen de deeltjes vrij bewegen zonder aan krachten onderworpen te zijn. Ik zal dit gedeelte de vrije ruimte noemen. In een ander gedeelte v zullen krachten werken gericht naar een bepaald centrum; de intensiteit dezer krachten zal evenredig zijn aan den afstand tot dat centrum. Wij zullen aannemen, dat er niet slechts één zoodanig centrum in de ruimte aanwezig is, doch n_1, ieder omgeven door een gebied v. Elk van de gebieden v zal echter omgeven zijn door een overgangsgebied, dat zich daardoor kenmerkt, dat een deeltje, dat er in ligt, een potentieele energie heeft veel grooter dan in de vrije ruimte. Met andere woorden: de deeltjes zullen, als zij van uit de vrije ruimte in de overgangsgebieden doordringen aanvankelijk afgestooten worden, en eerst als zij het centrum tot op een bepaalden afstand R genaderd zijn, zullen zij de naar het centrum gerichte krachten ondervinden, die ik quasi-elastische krachten zal noemen. Ik zal aannemen, dat de som van alle gebieden v benevens de overgangsgebieden klein zal zijn vergeleken met de vrije ruimte, zoodat deze laatste bij benadering ook door V kan worden voorgesteld.

Het is duidelijk, dat in elk van de gebieden v zich deeltjes kunnen bevinden, die harmonische trillingen uitvoeren. De periode dezer trillingen wordt bepaald door de massa der deeltjes en door de intensiteit der quasi-elastische krachten. Hoe is nu de snelheidsverdeeling en de ruimteverdeeling dezer deeltjes?

Ik zal aannemen, dat de snelheidscomponent in de richting van den voerstraal naar het attractiecentrum een geringer bedrag heeft

dan met de equipartitie-wet zou overeenkomen, maar dat de daarop loodrechte componenten hun gewone equipartitie-bedrag hebben. Ik neem dit aan om rekenschap te geven van het energiebedrag van tweeatomige moleculen, dat bij gewone temperaturen met vijf graden van vrijheid correspondeert. In werkelijkheid zullen de omstandigheden in tweeatomige moleculen echter wel eenigszins anders zijn, dan ik ze hier voorstel. De gemiddelde kinetische energie van de radiale component der snelheid van deeltjes, die zich in de gebieden v bevinden, zal nu in plaats van door $\frac{1}{2}\theta$ voorgesteld worden door de daarvoor door PLANCK aangegeven waarde $\frac{1}{2}\,\dfrac{\mathfrak{v}h}{e^{\frac{\mathfrak{v}h}{\theta}}-1}$.

Het zou nu voor de hand liggen te onderstellen, dat 1e deze gemiddelde energie hetzelfde was voor de verschillende punten van het gebied v; 2e dat de snelheidsverdeeling voor deze component werd voorgesteld door $Ce^{-\frac{\frac{1}{2}m\dot{r}^2}{U}}d\dot{r}$[1]. Deze uitdrukking leidt echter tot een onaannemelijke formule voor de ruimteverdeeling. Ik zal dus aannemen, dat de radiale component niet de MAXWELL'sche snelheidsverdeelingswet volgt, en dat de erbij behoorende gemiddelde energie voor de verschillende punten van het gebied v verschillend is. Voor punten op een afstand r van het centrum zal zij b.v. $F(r)$ bedragen. Deze $F(r)$ is onbekend; slechts weten wij ervan, dat de middelwaarde van $F(r)$ voor de verschillende waarden van r het bedrag $\frac{1}{2}U$ zal hebben. De componenten der snelheid loodrecht op den voerstraal zal ik s' en t' noemen. Hun gemiddelde energie zal gelijk zijn aan het normale equipartitie-bedrag.

Daar bij een harmonische trilling kinetische en potentieele energie periodiek in elkander overgaan zal nu ook van de ruimteverdeeling het volgende gelden. Nemen wij alle moleculen met bepaalde snelheid $\mathfrak{v}$, en gaan wij na welke uitwijking deze uit den evenwichtsstand vertoonen, dan kunnen wij de uitwijkingscomponent in de richting $\mathfrak{v}$ noemen r_v, de twee uitwijkingscomponenten loodrecht daarop r_s en r_t. De gemiddelde waarde van $\frac{1}{2}fr_v^2$ nu zal weer $F(\mathfrak{v})$ bedragen, welke functie zelf weer onbekend is, terwijl haar

---

[1]) Deze Versl. p. 1771 heb ik inderdaad de meening uitgesproken dat deze snelheidsverdeeling zou gelden, echter in plaats van U in den noemer van de exponent ten onrechte $^1/_3\,U$ schrijvende, wat goed zou zijn indien U de totale energie van een deeltje met 3 graden van vrijheid voorstelde. U stelt echter de energie van 1 graad van vrijheid voor.

middelwaarde voor de verschillende waarden van $\mathfrak{r}$ het bedrag $\frac{1}{2}U$ heeft. De middelwaarden van $\frac{1}{2}fr_s^2$ en $\frac{1}{2}fr_t^2$ zullen weer het normale equipartitie-bedrag vertoonen.

Op deze wijze komen wij er dus toe het aantal deeltjes, waarvan de cöordinaten en de bewegingsmomenten tusschen bepaalde grenzen liggen, voor te stellen door:

$$Ne^{-\frac{\varepsilon_p+\varepsilon_q}{\theta}} \chi(m\dot{r}, ms', mt', r_r, r_s, r_t, \mathfrak{r})\, dm\dot{r}\, dms'\, dmt'\, dr_r\, dr_s\, dr_t \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Hierin is $\varepsilon_p = {}^1/_2\, m(\dot{r}^2 + s'^2 + t'^2)$ en $\varepsilon_q =$ de potentieele energie. In de ruimte V heeft deze een constant bedrag ε_0; in de ruimten v is zij $\varepsilon_1 + \frac{1}{2} fr^2$, waarin ε_1 de energie van een deeltje in een centrum van een gebied v is. χ is een onbekende functie, die voor $\mathfrak{r} = 0$ (d.w.z. in V) de waarde 1 aanneemt, terwijl zij in de gebieden v moet voldoen aan:

$$\left.\frac{\int \frac{1}{2} m\dot{r}^2\, Ne^{-\frac{\varepsilon_p+\varepsilon_q}{\theta}} \chi()\, dm\dot{r}\, dms'\, dmt'\, dr_r\, dr_s\, dr_t}{\int Ne^{-\frac{\varepsilon_p+\varepsilon_q}{\theta}} \chi()\, dm\dot{r}\, dms'\, dmt'\, dr_r\, dr_s\, dr_t} = \frac{1}{2}\, \frac{\mathfrak{r}h}{e^{\frac{\mathfrak{r}h}{\theta}} - 1}\right\} \quad . \quad (15a)$$

benevens een overeenkomstige formule voor de middelwaarde van $\frac{1}{2}fr_r^2$,

en aan

$$\left.\frac{\int \frac{1}{2} ms'^2\, Ne^{-\frac{\varepsilon_p+\varepsilon_q}{\theta}} \chi()\, dm\dot{r}\, dms'\, dmt'\, dr_r\, dr_s\, dr_t}{\int Ne^{-\frac{\varepsilon_p+\varepsilon_q}{\theta}} . \chi()\, dm\dot{r}\, dms'\, dmt'\, da_r\, dr_s\, dr_t} = \frac{1}{2}\theta\right\} \quad . \quad . \quad (15b)$$

benevens 3 overeenkomstige formules voor de middelwaarden van $\frac{1}{2}mt'^2$, $\frac{1}{2}fr_s^2$ en $\frac{1}{2}fr_t^2$.

Op grond van de vergelijkingen (15b) zullen wij wel moeten aannemen, dat χ onafhankelijk is van s', t', r_s en t_t. Dan kunnen wij in (15a) teller en noemer deelen door $\int e^{-\frac{\frac{1}{2} m s'^2}{\theta}} dms'$ en door drie overeenkomstige integralen. Tellen wij nu de twee integralen (15a) bij elkaar op, dan krijgen wij:

$$\frac{\int (\frac{1}{2} mr^2 + \frac{1}{2} fr_v^2)\, e^{-\frac{mr^2 + fr_v^2}{2\theta}} \chi(r, r_v, \nu)\, dmr\, dr_v}{\int e^{-\frac{mr^2 + fr_v^2}{2\theta}} \chi(r, r_v, \nu)\, dmr\, dr_v} = \frac{\nu h}{e^{\frac{\nu h}{\theta}} - 1} \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Eigenlijk zou men al deze integraties voor ν moeten uitstrekken tusschen 0 en ∞, voor r daarentegen slechts van 0 tot R. Indien R en f echter voldoende groot en θ voldoende klein is, zal men ook voor de integratie naar r oneindig als bovenste grens mogen nemen.

Noemen wij den noemer van het linkerlid van (16) J, dan is de teller $\theta^2 \frac{dJ}{d\theta}$, zoodat de vergelijking overgaat in:

$$\frac{1}{J}\frac{dJ}{d\theta} = \frac{\frac{\nu h}{\theta^2}}{e^{\frac{\nu h}{\theta}} - 1} = \frac{e^{-\frac{\nu h}{\theta}} \cdot \frac{\nu h}{\theta^2}}{1 - e^{-\frac{\nu h}{\theta}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

waaruit:

$$J = \frac{C}{1 - e^{-\frac{\nu h}{\theta}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

De waarde van C kan bepaald worden, doordat wij voor $\nu = 0$ hebben: $\chi = 1$. Dan wordt de integraal $\sqrt{2\pi m\theta} \cdot \sqrt{\frac{2\pi\theta}{f}}$ en het rechterlid $C \cdot \frac{\nu h}{\theta}$, wat in verband met $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$ geeft:

$$C = h.^{1)}$$

§ 10. *Toepassing op chemisch evenwicht.*

Wij zullen deze uitkomsten gebruiken om een formule af te leiden voor het dissociatie-evenwicht van een twee-atomig gas. Wij zullen daartoe denken, dat in de volume-eenheid n_1 vrije atomen aanwezig zijn. Ieder atoom bezit een gebied v, waarvan wij de eigenschappen in de vorige paragraaf beschreven hebben. Wanneer een ander atoom

[1]) Eigenlijk kan C een functie van ν zijn, zoodat wij voor C zouden moeten schrijven $C = h \times F(\nu)$, waarin $F(\nu)$ een functie van ν is, die 1 wordt voor $\nu = 0$. Wij zullen in het vervolg echter de eenvoudige oplossing $C = h$ gebruiken.

in dit gebied v komt, ontstaat een twee-atomig molecuul. Volgens onze beschouwingen in de vorige paragraaf is:

$$n_1 = N e^{-\frac{\varepsilon_0}{\theta}} . \int e^{-\frac{\varepsilon_p}{\theta}} dmr\, dms'\, dmt' = N e^{-\frac{\varepsilon_0}{\theta}} (2\pi m\theta)^{3/2} \quad . \quad (19)$$

daar χ in de vrije ruimte 1 is. Het aantal deeltjes in één gebied v bedraagt:

$$n_v = N e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta}} \int e^{-\frac{\varepsilon_p + {}^1/_2 f(r_v^2 + r_s^2 + r_t^2)}{\theta}} \chi(r, r_v v)\, dmr dms' dmt' dr_v dr_s dr_t =$$

$$= N e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta}} . 2\pi m\theta . 2\pi \frac{\theta}{f} . \frac{h}{1 - e^{-\frac{vh}{\theta}}}$$

Dus bedraagt het totale aantal gebonden deeltjes:

$$n_g = n_1 \times n_v = n_1^2\, e^{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}{\theta}} (2\pi\theta)^{1/2} \frac{1}{f\sqrt{m}} \; \frac{h}{1 - e^{-\frac{vh}{\theta}}}$$

of

$$n_g = n_1^2\, e^{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}{\theta}} \sqrt{\frac{\theta}{8\pi^3 m^3}} \; \frac{\frac{h}{v^2}}{1 - e^{-\frac{vh}{\theta}}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (20)$$

Zoo hebben wij een algemeene formule voor de dissociatie van tweeatomige moleculen gevonden. Ik hoop later deze formule meer uitvoerig te discussieeren. Thans wil ik alleen opmerken, dat zij zekere overeenkomst vertoont met de resultaten van NERNST's „Wärmetheorem". Die overeenkomst bestaat daarin, dat de evenwichts-constante bepaald wordt door $\varepsilon_0 - \varepsilon_1$ (de omzettingswarmte bij het absolute nulpunt) en door v, welke grootheid ten nauwste met den energievoorraad en de soortelijke warmte samenhangt. Bovendien komt het moleculair gewicht in de formule voor. De chemische volumina (kritische Räume volgens BOLTZMANN), waaraan men geneigd zou zijn invloed op de evenwichtsconstante toe te schrijven komen er *niet* in voor. Dat komt, doordat wij in vergelijking (16) de integratie naar r van 0 tot ∞ inplaats van van 0 tot R hebben uitgestrekt. Zijn de voorwaarden, waaronder wij meenden dit te mogen doen, niet vervuld, dan zou de formule natuurlijk zoo gewijzigd moeten worden, dat de chemische volumina er wèl in voorkomen. In dat

geval zal echter waarschijnlijk het aantal dissocieerende moleculen zoo groot zijn, dat wij ons in het gebied bevinden, waarin de stof als totaal gedissocieerd wordt beschouwd. Er zal dan alleen nog van groepvorming of schijnassociatie, niet meer van chemische binding sprake zijn.

Een verschil met de beschouwingen van Nernst bestaat daarin, dat wij op de gebruikelijke wijze van gasreacties uitgingen, terwijl Nernst reacties in vasten toestand op den voorgrond stelt. Of dit slechts een verschil in methode is, of dat het tot verschillende uitkomsten leidt hoop ik later te onderzoeken.

Nog een opmerking wil ik maken naar aanleiding van vergelijking (20), namelijk dat zij in overeenstemming is met de wet voor de verschuiving van het evenwicht met de temperatuur. Noemt men namelijk $\frac{n_g}{n_1^2} = K$ dan vindt men:

$$\frac{dlK}{d\theta} = \frac{1}{\theta^2} \left\{ \varepsilon_1 - \varepsilon_0 + \frac{1}{2}\theta + U \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

De vorm tusschen de accoladen stelt de omzettingswarmte voor. Immers in vrijen toestand stelt ε_0 de potentieele $\frac{3}{2}\theta$ de kinetische energie voor. In gebonden toestand zou ε_1 de potentieele eenergie voorstellen, indien de gebonden deeltjes zich steeds in de centra der gebieden v bevonden. Voor de gemiddelde potentieele energie van de uitwijking uit dien evenwichtsstand in de richting $\mathfrak{v}$ namen wij $\frac{1}{2}\,U$ aan, voor de twee uitwijkingscomponenten daar loodrecht op ieder $\frac{1}{2}\,\theta$. Voor de kinetische energie vinden wij eveneens $\theta = \frac{1}{2}\,U$. Zoo wordt de omzettingswarmte:

$$\varepsilon_1 + 2\,\theta + U - \left(\varepsilon_0 + \frac{3}{2}\theta\right) = \varepsilon_1 - \varepsilon_0 + \frac{1}{2}\,\theta + U.$$

Het is geenszins overtollig na te gaan of er aan deze wet voldaan is. Hadden wij b.v. voor $\dot{r}$ de Maxwell'sche snelheidsverdeeling aangenomen en in verband daarmee voor de kans op een uitwijking r_v geschreven $Ce^{\frac{-\,{}^1\!/_2\, f r_v^2}{U}}\, dr_v$ dan zouden wij een formule voor K gevonden hebben, die in het algemeen niet aan de verschuivingswet voldeed. Slechts door gekunstelde bijkomstige onderstellingen zou het dan mogelijk zijn geweest ervoor te zorgen, dat aan deze wet toch voldaan was.

§ 11. *De ruimteverdeeling in willekeurige krachtenvelden.*

Bovenstaande beschouwingen hebben alleen betrekking op deeltjes,

die onderworpen zijn aan krachten, onder invloed waarvan zij tautochrone harmonische trillingen kunnen uitvoeren. Over de vraag, hoe de formule voor de verdeeling van deeltjes in willekeurige krachtenvelden er uit zal zien, zou ik zelfs nog geen vermoeden durven uitspreken, behalve natuurlijk in die gevallen, waarin de oorspronkelijke formule van BOLTZMANN een voldoende benadering is. Slechts wil ik de volgende onderstelling uitspreken.

Bij quasi-elastische krachten wordt de energie der deeltjes beheerscht door de grootheid ν welke op hare beurt weer bepaald wordt door de grootheid f. Het ligt nu voor de hand te vermoeden, dat ook bij een willekeurig krachtenveld de grootheid $\frac{dF}{dx}$ ($F =$ de kracht, die op een deeltje werkt) beslissend voor de energie der deeltjes zal zijn. Deze onderstelling komt daarop neer, dat wij aannemen, dat, wanneer de deeltjes komen in een zeer inhomogeen krachtenveld, zij daardoor veranderingen in eigenschappen (gedaante, massa, enz.), zullen ondergaan, welke veranderingen niet door de wetten der klassieke mechanica worden beheerscht en aanleiding geven tot de afwijkingen van de equipartitiewet.

Sterrenkunde. — De Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN doet eene mededeeling: „*Over de beteekenis van een door* J. E. DE VOS VAN STEENWIJK *gevonden term in de Maan's Rechteklimming.*”

Het belangrijkste resultaat van het onderzoek van den Heer DE VOS VAN STEENWIJK was wel het vaststellen dat de maanswaarnemingen, nevens de theoretisch door BROWN bepaalde termen, ook nog het bestaan verraden van een nieuwen term, althans schijnbaar van analogen vorm, die nog niet door de theorie verklaard was. Mocht de realiteit van dezen term reeds naar zijne vroegere berekeningen aangenomen worden, eene nadere controle dier berekeningen en vooral eene bepaling van de middelbare waarden der in h en k overblijvende residuen (zie zijne 2de mededeeling), nadat zij eensdeels alleen voor de constante of langzaam veranderlijke gedeelten en voor de theoretische storingstermen, anderdeels *ook* voor den empirischen term verbeterd waren, verhief het werkelijk bestaan van dezen term, en ook de benaderde juistheid van den coëfficient, boven allen twijfel. Die middelbare waarde daalde toch, gemiddeld voor h en k, van $\pm$ 0″605 tot $\pm$ 0″389, en die daling was vrij wel dezelfde voor h en k en ook ongeveer even groot voor de vroegere en de latere waarnemingen. Niet zoo zeker bleek het echter te zijn dat de uit

het onderzoek van *rechteklimmings-verschillen* afgeleide term werkelijk eene ongelijkheid in de *maanslengte* voorstelt.

Oorspronkelijk vond de Heer DE Vos den term in den vorm

$$+ 0''.66 \sin \{g + 244°.4 + 40°.35 (t - 1900.0)\}.$$

Het viel echter weldra op dat de jaarlijksche verandering van het argument nagenoeg gelijk is aan de jaarlijksche perigaeumbeweging 40°.68, zoodat, daar het argument het nauwkeurigst gevonden wordt voor de gemiddelde epoche der gebruikte waarnemingen 1886, de term kan geschreven worden:

$$+ 0''.66 \sin \{g + 249°.0 + 40°68 (t - 1900.0)\}$$
$$= + 0'' 66 \sin \{l - 85°.3\}$$

waarin l de middelbare lengte in de baan, of benaderd de eclipticaallengte voorstelt.

Nu is het mogelijk:

1°. dat het nagenoeg overeenstemmen der beide bewegingen slechts toevallig en de oorspronkelijk voor den term gevonden vorm de ware is, zoodat we hier waarschijnlijk met eene nog onbekende storing door de planeten zouden te doen hebben.

2°. dat de gewijzigde vorm de ware is.

Bij de eerste onderstelling blijft de moeilijkheid bestaan, waarop DE Vos reeds in zijne eerste mededeeling wees, dat een zoo aanzienlijke term aan BROWN evenals te voren aan RADAU zou ontsnapt zijn, en dit terwijl alle termen met eenigszins aanmerkelijke coëfficienten aan beide theorieën gemeen zijn.

Bij de tweede onderstelling zou, wanneer men den term in zijn gewijzigden vorm als een storingsterm wil opvatten, dit tot een zeer onwaarschijnlijken vorm voor zulk een term voeren, daar deze dan zou afhangen van de absolute maanslengte, d.i. van het verschil in lengte met eene vaste richting in het sterrenstelsel of met het aequinoctium.

Er is echter nog eene derde mogelijkheid, dat wel de tweede vorm van den term de ware is, dat wij echter niet te doen hebben met eene ongelijkheid in de lengte, doch met eene in de rechteklimming, voortvloeiende uit de ligging der bij de doorgangswaarnemingen in aanmerking komende deelen van den rand ten opzichte van het zwaartepunt der maan. Bij het onderzoek van den Heer DE Vos waren, op het voetspoor van NEWCOMB, geene afwijkingen in lengte, doch die in de onmiddellijk waargenomen A.R. gebruikt, en in het laatste gedeelte zijner tweede mededeeling bespreekt hij den invloed dezer handelwijze. Hij toont daarbij aan dat eene constante breedtefout tot een term in A.R. moet leiden juist van den vorm als door hem

gevonden werd, daar met vrij groote benadering

$$d\alpha = -0.40 \; \cos \lambda d\beta$$

terwijl de nieuwe term nagenoeg gelijk is aan

$$-0''.66 \cos \lambda.$$

De speciale vorm der randafwijkingen, die het gevolg zou zijn eener verschuiving van het middelpunt der figuur over 1''.65 in de richting der toenemende breedte, zou dus volkomen rekenschap geven van het uit de waarnemingen afgeleide resultaat.

Neemt men, afziende van de helling der maansbaan en van den invloed der libraties, aan dat de maansaequator steeds met de ecliptica samenvalt, dan worden bij de doorgangswaarnemingen deelen van den rand gebruikt, die zich met de maanslengte verplaatsen over bogen gelegen tusschen punten 23°.5 ter weerszijden van den maansaequator. Deze zouden dus behooren bij een middelpunt met eene breedte 1''.65 grooter dan volgens onze ephemeriden, dus, daar deze den constanten term van Hansen — 1''.0 bevatten, eene breedte 0''.65 grooter dan die volgens de zuivere theorie. Daar verder in den loop van een jaar iedere waarde der maanslengte achtereenvolgens samenvalt met alle waarden der elongatie D, en dus een gelijk aantal malen met waarneming van Rand I en van Rand II, moeten telkens de twee symmetrisch gelegen randdeelen samenwerken.

In het voorgaande jaar leidde ik uit een onderzoek der declinatiewaarnemingen te Greenwich gedurende het tijdperk 1883—1909 af, dat deze, na zoo goed mogelijk van systematische fouten bevrijd en op het fundamentaalsysteem van Newcomb gereduceerd te zijn, tot een middelpunt voeren 0''.8 ten zuiden van het zwaartepunt, dus bijna tot het middelpunt van Hansen, terwijl de ongecorrigeerde declinaties het middelpunt nog zuidelijker zouden plaatsen. Verder vond ik toen dat de declinatiewaarnemingen van Mösting A tot geheel dezelfde uitkomst voerden als de randwaarnemingen, dat dus de kraterwaarnemingen met de *bestaande* gegevens tot het maansmiddelpunt herleid dit ook meer zuidelijk plaatsen. De uitkomsten van de Vos toonen nu echter aan dat het zuidelijke middelpunt, hetgeen voldoet aan bogen van 47° symmetrisch ten opzichte van noord- en zuidpunt gelegen, dit zeker niet doet aan de oostelijke en westelijke bogen die bij de rechteklimmings-waarnemingen in aanmerking komen.

Een met het zwaartepunt samenvallend middelpunt is daarmede reeds veel beter in overeenstemming, Dit zou tot een term — 0''.40 $\cos \lambda$ voeren en de vraag doet zich dus voor of deze kleinere coëfficient nog genoegzaam aan de waarnemingen voldoet. Alvorens dit

te onderzoeken moet echter nog op eene andere omstandigheid gelet worden. Voor de jaren 1905—1910 zijn ook de waarnemingen van Mösting *A* in rechte-klimming gebruikt en het is a priori niet te zeggen welken invloed dit gehad heeft. Rand- en kraterwaarnemingen komen nevens elkander voor in elke der voor ieder jaar opgemaakte 20 vergelijkingen en zijn dus zonder eene geheel nieuwe berekening niet van elkander te scheiden.

Ik heb daarom eenvoudig voor eene nieuwe berekening van den empirischen term de 6 laatste jaren geheel buiten rekening gelaten. Ik liet van de 7 normaalplaatsen (DE VOS p. 1527) de laatste weg en wijzigde de voorlaatste. Eene nieuwe oplossing leverde dan:

$$\chi = 253^\circ.7 + 40^\circ.67\,(t - 1900^\circ 0)$$

en dus wordt nu eene jaarlijksche verandering gevonden juist volkomen gelijk aan de perigaeumbeweging.

Eene nieuwe berekening van den coëfficient leverde toen (berekening B zie DE VOS p. 1528)

$$\beta = -0''.44 \qquad \beta' = +0''.67$$
$$\gamma = +0''.66 \qquad \gamma' = +0''.26$$

waaruit voor den coëfficient zelf volgt $\alpha = +0''.75$, dus eene waarde nog grooter dan te voren. Als argument voor 1900.0 wordt nu verkregen $\chi_0 = 251^\circ.6$, dus gemiddeld $252^\circ.7$, zoodat de term wordt:

$$+\,0''.75\,sin\,\{252^\circ.7 + 40^\circ.67\,(t - 1900.0)\}$$
$$= +\,0''.75\,sin\,(l - 81^\circ.6)$$

en dus nu iets meer afwijkt van den vorm $-a\,cos\,l$.

De empirische term is daarop weer van de $-h_c$ en $-k_c$ afgetrokken en wel: I met den hier gevonden coëfficient 0''.75, II met den coëfficient 0''.40. In beide gevallen de middelbare waarde der residuen opmakende werd gevonden:

	I		II	
	h	*k*	*h*	*k*
1848—1874	± 0''.367	± 0''.406	± 0''.463	± 0''.490
1890—1904	± 0 .215	± 0 .341	± 0 .301	± 0 .374
Te zamen	± 0 .318	± 0 .382	± 0 .410	± 0 .450

Uit deze uitkomsten blijkt in de eerste plaats dat voor het tijdvak sedert 1890 de middelbare waarde der residuen duidelijk kleiner is dan te voren, zoodat dus de uitkomsten uit rand- en kraterwaarnemingen geen volkomen homogeen geheel blijken te vormen. DE VOS zelf had ook reeds opgemerkt dat juist de laatste jaren, sedert de kraterwaarnemingen waren toegevoegd, minder regelmatig verliepen.

In de tweede plaats blijkt duidelijk dat de kleinere coëfficient minder goed aan de waarnemingen voldoet.

Door dit alles schijnt mij de onderstelling dat de nieuwe term uit een afwijkenden vorm van den rand voortvloeit, aan waarschijnlijkheid te winnen, en wij moeten dan besluiten dat, terwijl de polaire bogen een middelpunt ten zuiden van het zwaartepunt vorderen, de aequatoriale bogen eveneens afwijken van cirkelbogen uit het zwaartepunt als middelpunt, doch dat het bij deze bogen behoorende middelpunt ongeveer 0″.9 ten noorden van het zwaartepunt ligt, of wel dat de noordelijke uiteinden dier bogen 0″.35 meer naar buiten, de zuidelijke 0″.35 meer naar binnen liggen. Let men op de nu gevonden afwijking van den term van den vorm $a \cos l$, dan wordt dit besluit slechts weinig anders.

Het geheel dezer uitkomsten is nu in overeenstemming met het resultaat door Battermann uit zijne sterbedekkingen gevonden, die daaruit gemiddeld een met het zwaartepunt samenvallend middelpunt afleidde.

Verder kan onze uitkomst getoetst worden aan de uitkomsten welke Hayn in zijne „*Selenographische koordinaten*" voor den vorm van den maansrand afleidde uit zijne metingen te Leipzig en die van Hartwig te Strassburg. In zijne 3[de] verhandeling geeft Hayn op pag. 77 eene vergelijking der gemiddelde stralen van bogen van 10° en van 30° bij een gemiddelden libratietoestand. Men vindt uit zijne samenstelling, wanneer P geteld wordt langs den maansrand van de Noordpool der maan af:

P	Δr
60°— 90°	+ 0″.03
90 —120	— 0 .27
240 —270	+ 0 .09
270 —300	— 0 .31

Dus voor de diametraal tegenover elkander liggende randdeelen worden door Hayn afwijkingen van den straal in denzelfden zin gevonden, hetgeen met de uikomsten door de Vos gevonden niet in overeenstemming is. Iets beter, doch nog niet voldoende, sluiten daarmede de uitkomsten van Przybyllok (*Das Profil der Randpartien des Mondes*) die resp. +0″.32, —0″.22, +0″.05 en —0″.20 geven.

Toch blijft het mij voorkomen dat de verklaring dier uitkomsten uit den vorm van den maansrand nog de waarschijnlijkste of, wil men, de minst onwaarschijnlijke is, en zeker bevestigt het onderzoek van den Heer de Vos in verband ook met het mijne van 1912 de opmerkingen van Hayn (l. c. p. 75) omtrent het groote belang der randafwijkingen ook voor de plaatsbepaling der maan.

Sterrenkunde. — De Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN biedt eene mededeeling aan van den Heer J. E. DE VOS VAN STEENWIJK: „*Onderzoek omtrent de termen van nagenoeg maandelijksche periode in de maanslengte volgens de meridiaanwaarnemingen te Greenwich*". 2e Gedeelte.

(Mede aangeboden door den Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN).

In aansluiting aan mijne vorige mededeeling omtrent termen in de maanslengte, wier periode weinig verschilt van den anomalistischen omloopstijd, heb ik nog enkele nadere berekeningen uitgevoerd.

Na het aanbrengen van alle vroeger besproken correcties en van alle nieuwe storingstermen volgens BROWN bleken er nog afwijkingen van de theorie over te blijven, die zich goed laten voorstellen door een empirischen term:

$$+ 0''.66 \sin \{g + 244°.4 + 40°.35 \, (t - 1900.0)\}$$

welke nog aan de theoretisch bepaalde lengten zou moeten aangebracht worden. Ik merkte echter reeds op dat het opvallend was, dat er nog een storingsterm met een betrekkelijk zoo aanzienlijken coëfficiënt bestaan zou die theoretisch niet verklaard was, en ik trachtte daarom nu nog de realiteit van den gevonden term nader vast te stellen.

Daartoe is vooreerst de waarde van dezen term en zijn invloed op de h en k voor elk jaar berekend, en zijn mijne $-h_r$ en $-k_r$ daarvoor verbeterd. Daarna is de middelbare waarde van de overblijvende gedeelten van h_r en k_r bepaald, terwijl ter vergelijking in de 2de plaats hetzelfde gedaan is voor de h_r en k_r, niet voor den empirischen term verbeterd. In de 3de plaats is dezelfde berekening ook uitgevoerd terwijl de h_r en k_r niet voor den empirischen term en evenmin voor den storingsterm BR I (welks periode weinig van die van den empirischen term verschilt) gecorrigeerd waren. Aan de h en k van NEWCOMB's eerste reeks werd het gewicht $^1/_2$ toegekend en de hieronder volgende middelbare waarden hebben betrekking op een h en k met de eenheid van gewicht. Zoo werd gevonden:

	h			k		
	I	II	III	I	II	III
1848—1875	±0''377	±0''649	±0''400	±0''416	±0''666	±0''440
1890—1910	±0.368	±0.543	±0.879	±0.392	±0.534	±0.842
Te zamen .	±0.373	±0.602	±0.667	±0.405	±0.608	±0.659

Men ziet in de eerste plaats dat telkens de middelbare waarden der residuen in h en k zeer goed onderling overeenstemmen, en het

blijkt duidelijk dat in de periode 1848—74 de term Br. I en de empirische term elkaar zoo zeer tegenwerkten, dat ze beide konden worden weggelaten zonder dat de middelbare waarde hierdoor noemenswaardig toeneemt, en dat dus uit deze jaren schijnbaar tot het niet bestaan van Brown I moest besloten worden, terwijl in de periode 1890—1910 de verhoudingen juist omgekeerd waren.

Verder blijkt dat de middelbare waarden I d.i. die der residuen na het aanbrengen van den empirischen term, overal aanmerkelijk kleiner zijn dan de waarden II. Zijn de eerstgenoemde alleen aan toevallige fouten toe te schrijven, dan moeten zij ongeveer gelijk zijn aan de middelbare fouten waarmede de h en k gevonden worden bij hunne afleiding uit de vergelijkingen voor elk jaar

$$r = c + h \sin g + k \cos g$$

Deze middelbare fouten zijn nu berekend voor de drie jaren 1893, 1901 en 1908 en er werd gevonden:

	$\mu\ h$	$\mu\ k$
1893	± 0″272	± 0″274
1901	± 0.321	± 0.330
1908	± 0.274	± 0 291

Wij mogen dus voor deze middelbare fout gemiddeld de waarde ± 0″30 aannemen, terwijl voor de middelbare waarde der residuen in h en k voor de jaren 1890—1910 ± 0″38 gevonden wordt en wij kunnen deze overeenstemming vrij bevredigend noemen.

Wij mogen dus besluiten:

1°. De realiteit van onzen empirischen term staat vast;

2°. Wanneer zijn invloed, nevens die van alle theoretische termen, aan de waarnemingsuitkomsten voor h en k is aangebracht, kunnen de overblijvende gedeelten waarschijnlijk aan toevallige fouten worden toegeschreven.

Ten slotte nog enkele opmerkingen die zich vastknoopen aan een anderen vorm, waartoe onze empirische term kan herleid worden.

Prof. E. van de Sande Bakhuyzen maakte mij opmerkzaam op het merkwaardige feit dat de periode van den aan g toegevoegden hoek χ binnen de waarnemingsfouten overeenstemt met den omloopstijd van het maansperigaeum (het verschil in jaarlijksche beweging bedraagt 0°.33). Daar nu de lengte van het perigaeum voor 1900.0 334°.3 bedraagt, kan voor onzen term ook geschreven worden, als l de middelbare lengte der maan voorstelt:

$$+ 0''66 \sin (l - 89°.9) = - 0''66 \cos l.$$

Over de mogelijke beteekenis van onzen term zal, naar aanleiding dezer transformatie, Prof. v. d. Sande Bakhuyzen nog eene korte

mededeeling doen volgen. Mij gaf die nieuwe vorm echter aanleiding te onderzoeken, in hoeverre de term kan ontstaan zijn uit de omstandigheid dat op het voetspoor van NEWCOMB aan het geheele onderzoek afwijkingen in rechte klimming in plaats van in lengte ten grondslag waren gelegd.

Het groote voordeel dezer handelwijze is dat daardoor met de waarnemingsfouten in rechte klimming niet vermengd worden die der declinatiebepalingen, doch men moet nu letten op de verschillen tusschen de beide afwijkingen δa en δl, ook in verband met de breedtefouten. NEWCOMB gaat ook op blz. 12 en 16 van zijn „Investigation" nauwkeurig deze verschillen na; hij vindt

$$a = l - 2^\circ.5 \sin 2l - 1^\circ.1 \sin(2l - \theta) + 1^\circ.1 \sin\theta$$

en

$$\delta a = \frac{da}{dl}\,\delta l + \frac{da}{d\theta}\,\delta\theta + \frac{da}{di}\,\delta i$$

waarin θ de lengte van den knoop voorstelt, en stellende

$$\delta l = \delta a - P$$

$$\begin{aligned} P = & (+\,0.018\delta\theta - 0.037\,\delta l)\cos(2l - \theta) \\ & -\,0.087\delta l \cos 2l \\ & +\,0.018\delta\theta \cos\theta \\ & +\,0.21\delta i \sin\theta \\ & -\,0.21\delta i \sin(2l - \theta) \end{aligned}$$

NEWCOMB toont dan verder aan dat P geene merkbare termen bevat, wier periode die van g nabijkomt, zoodat hun invloed op zijn en evenzoo op ons onderzoek gering zijn moet.

De waarde van den term $0.018\delta\theta$ is sinds den tijd van NEWCOMB toegenomen, daar $\delta\theta$ nu omstreeks $10''$ bedraagt, doch ook bij ons onderzoek is zeker zijn invloed te verwaarloozen.

NEWCOMB heeft hierbij echter niet gedacht aan eene constante fout in de breedte, hoewel hij zelf juist opmerkzaam gemaakt had op het ongegronde van HANSEN's onderstelling dat zwaartepunt en middelpunt der maan uit elkander zouden liggen in de richting van den voerstraal.

De invloed van zulk eene fout op de A.R. is

$$\frac{da}{d\beta} = -\frac{\sin\varepsilon}{\cos^2\delta}\cos\lambda$$

of, daar de grootste afwijking van $\cos^2\delta$ van de eenheid, voor $\lambda = 90^\circ$ of 270°, 0.16 bedraagt, nagenoeg:

$$\frac{da}{d\beta} = -\,0.40 \cos\lambda.$$

Wij zien dus dat onze term wat zijn vorm betreft, daar middelbare

lengte in de baan en lengte in de ecliptica hier wel mogen verwisseld worden, geheel door eene breedtefout zou kunnen worden verklaard, en tevens dat de breedtecorrectie + 1″.65 zou moeten bedragen, dus HANSEN's term — 1″.0 meer dan compenseerende. Daar nu E. F. v. D. SANDE BAKHUYZEN uit de declinatiewaarnemingen te Greenwich, na deze zoo goed mogelijk van systematische fouten bevrijd en op het fundamentaalsysteem van NEWCOMB herleid te hebben, zoowel uit de randwaarnemingen als uit die van Mösting A, slechts eene breedtecorrectie van + 0″.20 afleidde, terwijl bij gebruik der ongecorrigeerde declinaties die correctie waarschijnlijk negatief zou gevonden zijn, zoo blijkt wel dat, wanneer ik, inplaats van verschillen $\Delta\alpha$, uit de Greenwich-waarnemingen afgeleide verschillen $\Delta\lambda$ had gebruikt, eene empirische lengteterm van ongeveer hetzelfde bedrag zou gevonden zijn.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Supplement No. 30*a* bij de Mededeelingen uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: W. H. KEESOM. „*Over de toestandsvergelijking van een ideaal eenatomig gas volgens de theorie der quanta*".

(Mede aangeboden door den Heer H. A. LORENTZ).

§ 1. *Inleiding. Overzicht.* Door DEBIJE [1]) is aangetoond, dat eene goede overeenstemming met de waarnemingen betreffende de specifieke warmte van vaste lichamen verkregen kan worden door de betreffende theorie van EINSTEIN [2]) in dien zin te wijzigen, dat men de formule [3]), die PLANCK voor de gemiddelde energie bij de temperatuur T van een lineairen electrischen oscillator heeft opgesteld, toepast op de verschillende mogelijke hoofdtrillingswijzen van een vast lichaam.

Het ligt nu voor de hand die beschouwingswijze ook op andere materieele systemen, die als oscillator kunnen fungeeren, toe te passen, en dus te onderzoeken, of de gevolgen, waartoe men komt

1) P. DEBIJE. Ann. d. Phys. (4) 39 (1912), p. 789.

2) Voor de literatuur zie men: H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM. Math. Enz. V 10, Leiden Comm. Suppl. N°. 23, Nr. 74*c*.

3) DEBIJE gebruikt de oorspronkelijke formule van PLANCK, Wärmestrahlung, 1ste Aufl., p. 157. De latere formule, Wärmestrahlung, 2te Aufl., p. 140, die zich van de eerste onderscheidt door de opname van eene nulpuntsenergie, leidt wat de specifieke warmte betreft tot dezelfde resultaten zoolang de optredende frequenties niet van de temperatuur afhangen. Voor processen, waarbij de frequenties veranderen, vergel. P. DEBIJE, Programma voor de WOLFSKEHL-voordracht, Physik. Z.S. 14 (1913), p 259, zal zij afwijkende resultaten kunnen leveren.

wanneer men vooropstelt, dat voor elke hoofdtrillingswijze van een oscillator, waarvan de bewegingen met behulp van lineaire differentiaalvergelijkingen kunnen beschreven worden, hoe hij overigens ook geconstitueerd zij, het beginsel der eindige energie-elementen van PLANCK geldt, met de werkelijkheid al of niet overeenkomen.

In deze mededeeling zullen deze consequenties voor een ideaal eenatomig gas worden afgeleid. Dergelijke toepassingen van de theorie der quanta op een ideaal eenatomig gas werden reeds gemaakt door TETRODE [1]) en door LENZ [2]), terwijl ook SACKUR [3]), doch op andere wijze, de theorie der quanta voor de afleiding der toestandsvergelijking van een zoodanig gas aanwendt.

De beschouwingen van TETRODE en van LENZ baseeren zich dus op de voorstelling, dat elke hoofdtrillingswijze van een in een bepaald vat opgesloten gas hare energie uitwisselt bij geheele energie-elementen tegelijk. Neemt men die voorstelling aan, dan kan door de beschouwing van de uitwisseling van energie tusschen het gas en de ermede in evenwicht zijnde straling waarschijnlijk gemaakt worden, dat deze energie-elementen een bedrag $\frac{1}{2}h\nu$ hebben, als ν de frequentie der (longitudinale) golven in het gas, en h de bekende PLANCK'sche constante voorstellen. Voor de gemiddelde „temperatuurenergie" per trillingswijze wordt dan gevonden $\frac{1}{2}\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}$, k de bekende constante uit het BOLTZMANN'sche entropieprincipe zijnde.

Gelijk door Prof. KAMERLINGH ONNES en mij aan het WOLFSKEHL-congres in de vorige maand werd medegedeeld, levert deze beschouwingswijze alleen dan [4]) uitkomsten, die niet met de waarnemingen betreffende de toestandsvergelijking van helium in strijd zijn, als men, ten einde voor een ideaal gas de gemiddelde energie per trillingswijze op te schrijven, aan de bovengenoemde uitdrukking voor de temperatuurenergie eene *nulpuntsenergie* ten bedrage van $\frac{1}{4}h\nu$ toevoegt [5]). Eene dergelijke nulpuntsenergie werd voor de rotaties

[1]) H. TETRODE. Physik. ZS. 14 (1913), p. 212.

[2]) Zie A. SOMMERFELD, Programma voor de WOLFSKEHL voordracht, Physik. ZS. 14 (1913), p. 262.

[3]) O. SACKUR. Jahresber. der Schles. Gesellschaft für vaterl. Cultur Febr. 1913.

[4]) Indien althans de bepaling der eigenfrequenties voor een gas op eene wijze overeenkomstig aan die, welke DEBIJE voor een vast lichaam aanneemt, als bij benadering juist mag worden aangenomen.

[5]) De grondaannamen dezer mededeeling onderscheiden zich derhalve van die van TETRODE en van LENZ door het invoeren van de nulpuntsenergie, van die van LENZ bovendien doordat (§ 2) voor de grootte der energie-elementen voor een gas $^1/_2\,h\nu$ aangenomen wordt.

der moleculen door EINSTEIN en STERN [1]) onlangs ten behoeve van de verklaring van het gedrag der specifieke warmte van H_2 aangenomen.

Die aanname eener nulpuntsenergie komt overeen met de nieuwere opvattingen van PLANCK, volgens welke de opname van energie uit de straling door een electrischen oscillator continu, de emissie daarentegen bij geheele quanta tegelijk geschiedt. Een dergelijk gedrag zou dan dus ook voor het ideale gas moeten worden aangenomen.

Ten einde eene uitdrukking voor de totale energie van het geheele systeem te kunnen opschrijven is noodig de kennis van het „spectrum" van het gas. We zullen aannemen, dat dit spectrum zich laat aangeven op eene wijze overeenkomstig aan die, waarop volgens DEBIJE het spectrum van een vast lichaam bepaald wordt.

Met behulp van deze gegevens kan de toestandsvergelijking van een ideaal eenatomig gas worden opgesteld, waarna dan alle thermodynamische grootheden voor zoo'n gas kunnen worden afgeleid. Men vindt [2]), dat de druk steeds grooter is dan de „equipartitiewaarde" $p = {}^{RT}/_{v}$, bij hooge temperatuur wijkt zij daarvan slechts zeer weinig af en nadert zij ten slotte onbepaald ertoe; bij lage temperaturen nadert de druk, wanneer het gas dan nog steeds als ideaal zou mogen beschouwd worden, tot eene waarde die (behalve van het moleculairgewicht) wel van de dichtheid, doch niet van de temperatuur afhangt, den *nulpuntsdruk*.

Voor een gas als helium bij normale dichtheid en bv. 0° C. blijkt de afwijking van de equipartitiewaarde nog klein te zijn, echter toch reeds zoodanig dat bv. bij de bepaling van de VAN DER WAALS'sche grootheden a_w en b_w, of bij de discussie der viriaalcoefficienten als b.v. voor den tweeden in Suppl. N°. 25 (Sept. '12) en N°. 26 (Oct. '12) geschiedde, met die afwijking rekening zal gehouden moeten worden. De nulpuntsdruk wordt voor helium bij normale dichtheid $^1/_4$ mm. gevonden. Bij grootere dichtheden worden de afwijkingen van de equipartitiewetten belangrijker.

Voor de specifieke warmte bij constant volume wordt voor een gas als helium (ideaal gedacht) bij normale dichtheid eerst bij extreem lage temperaturen eene in aanmerking komende afwijking van de constante equipartitiewaarde gevonden. Ten slotte neemt ook de specifieke warmte tot 0 af. De ten grondslag gelegde aannamen leiden vanzelf er toe dat ook voor een ideaal gas het warmtetheorema van NERNST geldt.

---

[1]) A. EINSTEIN en O. STERN. Ann. d. Phys. (4) 40 (1913), p. 551. Ook SACKUR, l.c. neemt de nulpuntsenergie, eveneens voor de moleculaire translatiebeweging, aan.

[2]) Vergel. O. SACKUR, l.c.

De uitkomsten in deze mededeeling voor een ideaal gas verkregen zullen mede van belang kunnen zijn voor de theorie der vrije electronen in metalen. Hiervoor zij naar de volgende mededeeling verwezen.

§ 2. *Grootte der energieelementen.* We kunnen ons denken, dat het evenwicht tusschen straling en de moleculaire translatiebeweging in een in een bepaald vat opgesloten ideaal[1]) eenatomig gas op de volgende wijze tot stand komt. Het vat, waarin zich het gas bevindt, zij geheel of gedeeltelijk omgeven door een vat, waarin zich straling bevindt. De wanden van dit laatste zijn aan den binnenkant volkomen spiegelend gedacht. In den gemeenschappelijken wand is eene cylindrische boring, waarin een zuiger (aan den kant van de straling spiegelend), aangebracht. Deze zuiger wordt b.v. met behulp van een geschikt geconstrueerde veer zoodanig vastgehouden, dat hij onder de werking van den druk van die stralen, welke de frequentie ν' hebben, gaat medetrillen. Volgens de stralingstheorie van Planck zullen deze stralen hunne energie aan den zuiger slechts per quanta ter grootte van $h\nu'$ kunnen afgeven. De stralingsdruk, zijnde evenredig aan het product van electrische en magnetische kracht, heeft de frequentie $\nu = 2\nu'$. De zuiger zal onder de werking van dien druk met deze zelfde frequentie gaan trillen. We zullen ν' zoo gekozen denken, dat ν eene hoofdfrequentie voor het gas is.

De beweging van den zuiger zal dan trilllingen in het gas met deze frequentie opwekken. We zullen ons nu voorstellen, dat de zuiger de quanta $h\nu'$ onmiddellijk aan het gas in den vorm van energie van trillingen met zijne frequentie ν kan overdragen (of de zuiger alle quanta, die hij ontvangt, in dien vorm overdraagt, of slechts een gedeelte daarvan, een ander gedeelte bv. weer aan de straling teruggeeft, doet niet ter zake). Eene trillingswijze ν van het gas ontvangt dan energie per quanta $h\nu' = \frac{1}{2}\, h\nu$.

Het omgekeerde, overdracht van energie van eene trillingswijze ν in het gas door middel van den boven gedachten zuiger, aan de trillingswijze ν' in de straling, zal ook dienen aangenomen te worden, en wel bij evenwicht in gelijke hoeveelheid per tijdseenheid als omgekeerd. Men zou zich kunnen voorstellen, dat de in het eerst beschouwde proces aan het gas overgedragen energie langs anderen weg, bv. met eene andere frequentie, weer naar de straling wordt

[1]) Ik versta hieronder in deze mededeeling een zoodanig gas, dat van het eigen volume en de onderlinge attractie der moleculen mag worden afgezien.

teruggevoerd; dan zou de energie echter voortdurend in een kringloop rondgaan, wat men wel niet geneigd zal zijn aan te nemen.

Op de boven aangeduide wijze, als men wil door het aanbrengen van een genoegzaam aantal dergelijke zuigers, kan voor alle hoofdfrequenties van het gas het evenwicht met de straling tot stand komen. Zijn er nog andere wijzen, waarop energie van straling op de gasmoleculen en omgekeerd wordt overgedragen, dan zal toch de aard van het evenwicht daardoor wel niet gewijzigd worden.

Het resultaat van deze beschouwingen is, dat we zullen aannemen — voor zoover deze beschouwingen daartoe niet genoegzaam bindend zijn zullen we het als principe, dat in zijn gevolgen al of niet gerechtvaardigd zal kunnen worden, vooropstellen — dat bij het evenwicht tusschen de moleculaire translatiebeweging in het gas en de straling energieelementen ten bedrage van $\frac{1}{2}\,h\nu$ optreden, als ν eene hoofdfrequentie voor het gas is.

§ 3. *De energie en de entropie van een ideaal eenatomig gas.*

Voor de berekening van de gemiddelde [1]) energie en entropie, toe te schrijven aan eene bepaalde trillingswijze van het gas met de frequentie ν, zullen we de beschouwingswijze, die PLANCK, Wärmestrahlung 2te Aufl. § 135—143 voor ideale lineaire electrische oscillatoren aanneemt, volgen. Bedenkende dat we voor het gas volgens § 2 met energie-elementen $\frac{1}{2}\,h\nu$ te doen hebben, verkrijgen we (vergel. PLANCK l. c. verg. (22)):

$$s_\nu = k\left\{\left(\frac{2u_\nu}{h\nu}+\frac{1}{2}\right)\ln\left(\frac{2u_\nu}{h\nu}+\frac{1}{2}\right)-\left(\frac{2u_\nu}{h\nu}-\frac{1}{2}\right)\ln\left(\frac{2u_\nu}{h\nu}-\frac{1}{2}\right)\right\} \quad . \quad (1)$$

als s_ν en u_ν de gemiddelde entropie en energie voor de beschouwde trillingswijze voorstellen.

De temperatuur T wordt bepaald uit $\left(\frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu}\right)=\frac{1}{T}$. Bij deze differentiatie bij constant volume blijft de golflengte λ constant, waarmede ν volgens $\nu = {}^c/_\lambda$ verbonden is, als c de voortplantingssnelheid voorstelt. In § 4 zal blijken, dat in het gas, wanneer dit in thermodynamisch evenwicht is, bij de onderstellingen, voor welke de eenvoudige wetten van de voortplanting van het geluid gelden, ook als equipartitie niet meer mag aangenomen worden, c evenredig is met $U^{1/2}$, U de totale energie der moleculaire translatiebeweging van

[1]) Getalgemiddelde wanneer we het gas vele malen herhaald denken.

het gas zijnde. We zullen nu aannemen, dat voor elke trillingswijze $c \sim u_\nu^{1/2}$ mag gesteld worden, eene aanname, die voor de trillingen, die we als geluid kunnen waarnemen, b.v. voor zulke met kleine amplituden, wanneer men hen geïsoleerd beschouwt, met de werkelijkheid in strijd is, maar die men voor de trillingen met zeer kleine golflengten, waar het hierop aankomt, in verband met hunne betrekking tot de warmte beweging, althans bij wijze van benaderende hypothese voor toestanden, die van den evenwichtstoestand weinig verschillen, wel kan laten gelden. Dan volgt [1])

$$u_\nu = \frac{1}{2}\left\{\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}+\frac{1}{2}h\nu\right\}. \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

Daar moet aangenomen worden, dat de verschillende trillingswijzen, die in een, in een bepaald vat opgesloten, gas mogelijk zijn, in den evenwichtstoestand dezelfde T hebben, stelt (2) tevens voor het aandeel, dat elke trillingswijze in het gas in den evenwichtstoestand bij de temperatuur T tot de totale energie bijdraagt.

We nemen nu aan, dat we voor deze totale energie eene bij benadering juiste waarde verkrijgen door op overeenkomstige wijze als Debije voor een vast lichaam doet voor het aantal verschillende hoofdtrillingswijzen, dat ligt in het bereik bepaald door de frequenties ν en $\nu + d\nu$ aan te nemen [2])

$$\frac{4\pi V}{c^3}\nu^2\,d\nu \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

en het aldus bepaalde „spectrum" bij ν_m, gegeven door het totale aantal trillingswijzen gelijk aan het aantal vrijheidsgraden $3N$ te stellen, af te snijden. V zal het volume van het grammoleculm van het gas voorstellen, N is het Avogadro'sche getal. Dan wordt

$$U = \frac{9N}{2\nu_m^3}\int_0^{\nu_m}\left\{\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}+\frac{1}{2}h\nu\right\}\nu^2\,d\nu, \quad \ldots \quad (4)$$

---

[1]) Gelijk Sommerfeld l.c. naar Lenz opmerkt bewerkt de genoemde aanname hier als het ware automatisch dat bij hooge temperaturen de gemiddelde energie per vrijheidsgraad $= \frac{1}{2}kT$ wordt, gelijk zij voor de moleculaire translatiebeweging moèt zijn. Voor het verschil van verg. (2) met de overeenkomstige bij Lenz vergelijke men p. 99 noot 5.

[2]) Overeenkomstig eene opmerking van Tetrode, l.c., voor een cubisch vat gemakkelijk af te leiden uit de formule voor de daarin optredende golflengten: Rayleigh, Theory of Sound II, 2nd ed. London 1896. p. 71.

waarin v_m bepaald is door

$$v_m^3 = \frac{9}{4\pi} \frac{N}{V} c^3. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Voor de totale entropie kan nu ook gemakkelijk eene uitdrukking opgeschreven worden.

§ 4. *De druk. a.* We zullen aannemen, dat de betrekking

$$p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

als steunende op de isotropie der moleculaire beweging en de elementaire hoofdwet der dynamica omtrent het verband tusschen kracht en hoeveelheid van beweging, algemeen geldig blijft. Gelijk TETRODE l.c. aantoont, geldt dan eveneens algemeen

$$c^2 = \frac{10}{9} \frac{U}{M}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

als M het moleculair gewicht is. Door (4), (5), (6) en (7) is de toestandsvergelijking van het ideale eenatomige gas gegeven.

Men bewijst gemakkelijk, dat de uit (1) afgeleide uitdrukking voor de entropie hiermede consistent is [1]).

Voeren we in

$$\frac{h\nu}{kT} = \xi, \frac{h\nu_m}{kT} = x, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

dan wordt

$$U = \frac{9}{2} NkT \left\{ \frac{1}{8} x + \frac{1}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 \, d\xi}{e^\xi - 1} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

De „karakteristieke temperatuur" θ, bepaald door

$$\theta = \frac{h\nu_m}{k} = \frac{h}{k} \cdot \left(\frac{9}{4\pi} \frac{N}{V} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{10}{9} \frac{U}{M} \right)^{1/2}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

invoerende, wordt $x = \frac{\theta}{T}$ . . . . (11)

b. Hooge temperaturen. Voor hooge temperaturen ontwikkelend [2]), vindt men

$$U = \frac{3}{2} NkT \left\{ 1 + \frac{3}{5} \frac{B_1}{2!} x^2 - \frac{3}{7} \frac{B_2}{4!} x^4 + \frac{3}{9} \frac{B_3}{6!} x^6 \ldots \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

---

[1]) Vergel. H. TETRODE, l.c.

[2]) Volgens DEBIJE l.c. is deze ontwikkeling geschikt van $x = 0$ tot $x = 2$.

waarin $B_1 = \frac{1}{6}$, $B_2 = \frac{1}{30}$, $B_3 = \frac{1}{42} \ldots$ de BERNOUILLAAN'sche coefficienten zijn, of

$$U = \frac{3}{2} Nk\,T \left\{ 1 + \frac{1}{20} x^2 - \frac{1}{1680} x^4 + \frac{1}{90720} x^6 \ldots \right\} \quad \ldots \ldots \quad (13)$$

Ons tot de twee eerste termen beperkende, wordt de druk

$$p = \frac{Nk\,T}{V} \left\{ 1 + \frac{1}{20} \frac{\theta^2}{T^2} \right\} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (14)$$

met volgens (10), daarin voor U slechts den eersten term van (13) substitueerende:

$$\theta_{(T>>\theta)} = \frac{h}{k} \cdot \left(\frac{9}{4\pi} \frac{N}{V} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{5}{3} \frac{Nk\,T}{M} \right)^{1/2} \quad \ldots \ldots \quad (15a)$$

$N = 6{,}85 \,.\, 10^{23}$, $\frac{h}{k} = 4{,}86 \,.\, 10^{-11}$, $k = 1{,}21 \,.\, 10^{-16}$ nemende, wordt

$$\theta_{(T>>\theta)} = 45{,}1 \,.\, M^{-1/2}\, V^{-1/3}\, T^{1/2} \quad \ldots \ldots \quad (15b)$$

$\theta_{(T>>\theta)}$ hangt met de in c in te voeren waarde θ_0 samen volgens de betrekking

$$\theta_{(T>>\theta)} = \left(\frac{8}{3} \theta_0\, T \right)^{1/2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (15c)$$

Voor helium bij 0° C. en 1 atm. wordt gevonden $\theta = 13.2$, waarna uit (14) eene afwijking van de wet van BOYLE ten bedrage van 0,12 $^0/_{00}$ volgt. Zij is in de experimenteel gevonden richting en van een zoodanig bedrag dat zij bij redelijke aannamen omtrent de VAN DER WAALS'sche grootheden met de waargenomen waarde[1]: 0,512 $^0/_{00}$ niet in strijd is. Dit laatste zou wel het geval zijn met de afwijking van de wet van BOYLE, die gevonden zou geworden zijn, als in de uitdrukking (2) voor de energie de nulpuntsenergie niet opgenomen was. Dit, en eene overeenkomstige uitkomst betreffende den spanningscoefficient van helium tusschen 0° en 100° C. waren dan ook de redenen, die Prof. KAMERLINGH ONNES en mij in onze mededeeling aan het Wolfskehlcongres tot de aanname van de nulpuntsenergie voor een ideaal gas voerden.

Hoewel de afwijking van de wet van BOYLE, die door de toepassing van de theorie der quanta op de wijze als in deze mededeeling is geschied volgt, voor het boven behandelde voorbeeld nog klein is, blijkt er toch uit (en dit is voor grootere dichtheden des te meer het geval), dat bij de discussie der toestandsvergelijking daarmede

---

[1]) H. KAMERLINGH ONNES, Meded. N⁰. 102a, Dec. 1907.

rekening moet worden gehouden. De verdere discussie in deze richting moet intusschen tot eene latere mededeeling uitgesteld worden.

c. Lage temperaturen. Voor lage temperaturen is de volgende ontwikkeling[1]) meer geschikt:

$$U=\frac{9}{2}NkT\left\{\frac{1}{8}x+\frac{\pi^4}{15}\frac{1}{x^3}-x\sum_{n=1}^{n=\infty}e^{-nx}\left(\frac{1}{nx}+\frac{3}{n^2x^2}+\frac{6}{n^3x^3}+\frac{6}{n^4x^4}\right)\right\}, \quad (16)$$

met x volgens (11) en (10). De twee eerste termen geven ($T \ll \theta$):

$$U=\frac{9}{16}Nk\theta_0\left\{1+\frac{16\pi^4}{15}\frac{T^4}{\theta_0{}^4}\right\}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

waarin

$$\theta_0=\frac{h^2}{k^2}\cdot\left(\frac{9}{4\pi}\frac{N}{V}\right)^{2/3}\cdot\frac{5}{8}\frac{Nk}{M} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18a)$$

of (vergel. *b*)

$$\theta_0=761\;.\;M^{-1}\;V^{-2/3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18b)$$

Voor den druk p wordt gevonden:

$$p=\frac{3}{8}\frac{Nk\theta_0}{V}\left\{1+\frac{16\pi^4}{15}\frac{T^4}{\theta_0{}^4}\right\}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Voor helium bij normale dichtheid is $\theta_0=0.239$, zoodat de formule (17) eerst bij extreem lage temperaturen voor helium met normale dichtheid zou gelden. Bij die lage temperaturen zal het helium bij die dichtheid niet meer als ideaal gas bestaanbaar zijn. Noemen we den *nulpuntsdruk*, p_0, de waarde van p uit (19) voor $T=0$, dan is dit eene grootheid, die in staat stelt onmiddellijk de bij lage temperatuur hoogstens te verwachten afwijkingen van de wet van CHARLES te beoordeelen. Voor helium met normale dichtheid wordt de nulpuntsdruk[2]) 332 baryen $=0.25$ mm.. Indien men hieruit de temperatuur volgens $p=RT/v$ zou afleiden, zou hieraan eene temperatuur $\frac{3}{8}\theta_0=0.°09$ beantwoorden. De fout in de aanwijzing van een dergelijken thermometer, die alleen overeenkomstig de hier gemaakte toepassing van de theorie der quanta zou optreden, zal beneden dit bedrag blijven.

Ten behoeve van de theorie der vrije electronen in metalen zullen we (19) nog even schrijven in den vorm[3])

---

[1]) Volgens DEBYE, l.c., geschikt van $x=\infty$ tot $x=2$.

[2]) De hier verkregen uitkomst verschilt van die van SACKUR l.c., niettegenstaande de vorige ontwikkelingen in 't algemeen in verscheidene opzichten aan die van SACKUR eenigermate parallel loopen.

[3]) Het optreden van de positieve macht van V is eene waarschuwing daarvoor dat het geldigheidsbereik dezer formule bij grooter genomen V zich slechts tot overeenkomstig lagere T zal uitstrekken.

$$p = a\,V^{-5/3} + b\,T^4\,V, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

waarin a en b gemakkelijk nader aan te geven constanten zijn.

Men verifieert gemakkelijk dat de eerste term van (20) bij eene adiabatische expansie geene temperatuurverlaging meer veroorzaakt: de uitwendige arbeid wordt bij $T = 0$ verricht op kosten van de nulpunts-energie.

§ 5. *De specifieke warmte. a.* Uit (4) is de specifieke warmte bij constant volume af te leiden, waarbij bedacht moet worden dat v_m volgens (5) en (7) van de temperatuur afhangt [2]). We zullen slechts enkele termen der beide te pas komende ontwikkelingen opschrijven.

b. Hooge temperaturen. Voor hooge temperaturen ($T >> \theta$) wordt gevonden:

$$C_v = \frac{3Nk}{2}\left(1 - \frac{1}{525}\,\frac{\theta^4}{T^4}\right). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

De afwijking in de specifieke warmte is derhalve van kleinere grootteorde, dan die in den druk. De temperatuur, waarbij C_v 1 °/₀₀ afwijkt van de constante equipartitiewaarde, wordt bepaald door $x = 0{,}85$. Men vindt voor helium bij normale dichtheid, dat die temperatuur zou liggen bij $T = 0.9$, zoodat dus eerst bij belangrijk grootere dichtheden eene afwijking der specifieke warmte van de equipartitiewaarde zou wáargenomen kunnen worden.

c. Lage temperaturen. Voor de theorie der vrije electronen in metalen is het van belang de formule voor de specifieke warmte bij lage temperaturen te ontwikkelen. Uit (17) volgt onmiddellijk ($T << \theta_0$):

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5}\,Nk\left(\frac{T}{\theta_0}\right)^3 = \frac{8\pi^4}{5}.\,C_{v\infty}\left(\frac{T}{\theta_0}\right)^3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

---

[2]) Men vindt eene uitdrukking, die in den volgenden vorm kan gebracht worden:

$$\frac{C_v}{C_{v\infty}} = \frac{2}{5}\left(\frac{C}{C_\infty}\right)_{sol}.\ \frac{\left(\frac{C}{C_\infty}\right)_{sol} + \frac{3}{2}\,x\,\frac{e^x+1}{e^x-1}}{\left(\frac{C}{C_\infty}\right)_{sol} + \frac{3}{10}\,x\,\frac{e^x+1}{e^x-1}}.$$

Voor de waarden van $\left(\frac{C}{C_\infty}\right)_{sol}$, de verhouding der specifieke warmte voor een vast lichaam behoorende bij x tot de grenswaarde dier specifieke warmte bij hooge temperaturen zie men DEBIJE, l.c. p. 803, of NERNST, Berlin Sitz.-Ber. 5 Dec. 1912.

Daar $C_{v\infty}$, de waarde waartoe C_v bij hooge T nadert, de helft is van de overeenkomstige waarde voor een vast lichaam, is de factor van $\left(\frac{T}{\theta_0}\right)^3$ gelijk aan die voor een vast lichaam: vergl. DEBIJE, l.c. p. 800.

Uit (20) in verband met (22) volgt wegens de bekende thermodynamische betrekking tusschen C_p en C_v dat hunne verhouding $\varkappa$ bij het naderen tot $T=0$ tot de waarde 1 nadert.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Supplement N°. 30*b* bij de Mededeelingen uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: W. H. KEESOM. *„Over de theorie der vrije electronen in metalen"*.

(Mede aangeboden door den Heer H. A. LORENTZ.)

§ 1. *Inleiding. Overzicht.* Het ligt voor de hand de beschouwingen der vorige mededeeling betreffende de toepassing van de theorie der quanta op de toestandsvergelijking van een ideaal eenatomig gas over te dragen op de theorie der vrije electronen [1]) in een metaal. Daar de frequenties in een dergelijk electronengas, bij dezelfde orde van grootte van het aantal deeltjes per volume-eenheid, zeer veel hooger worden dan in de gewone materieele gassen, zullen de voor lage temperaturen afgeleide grenswetten voor een systeem van vrije electronen tot relatief veel hoogere temperaturen, zelfs tot in het experimenteel bereikbare temperatuurgebied, kunnen gelden. De beschouwing van het dynamische evenwicht tusschen de vrije electronen en de electronen in de metaalmoleculen leidt (§ 2) tot de aanname, dat bij lage temperaturen het aantal vrije electronen per volumeeenheid tot eene constante eindige waarde nadert. Hetzelfde is dan ook het geval met de gemiddelde snelheid der vrije electronen.

Aldus wordt men door de toepassing van de theorie der quanta op de vrije electronen in een metaal op de wijze als boven is aangeduid voor lage temperaturen geleid tot de aannamen betreffende

---

[1]) Het evenwicht tusschen oscillatoren, vrije electronen en stralende warmte is onlangs door PLANCK, Berlin Sitz.-Ber. 3 April 1913, behandeld onder zeer bijzondere aannamen, die voor de vrije electronen tot de equipartitiewetten voeren. De behandelingswijze in deze mededeeling kan eenigermate opgevat worden als de omgekeerde van die van LORENTZ, Zittingsverslag April 1903, waar deze (voor equipartitie) uit de bewegingen der vrije electronen in metalen de (alsdan geldige) stralingswet afleidde.

electronensnelheden [1]) en -dichtheid, die WIEN [2]) onlangs heeft ten grondslag gelegd aan zijne theorie der electrische geleiding, waarin verder, gelijk het eerst door KAMERLINGH ONNES [3]) en door LINDEMANN [4]) is geschied, de theorie der quanta op de moleculaire oscillaties, die de beweging der vrije electronen belemmeren, wordt toegepast. Anderzijds voert die toepassing der theorie der quanta op de vrije electronen voor hooge temperaturen, bv. voor het temperatuurgebied dat wordt gekarakteriseerd door verschijnselen als die door RICHARDSON zijn bestudeerd (misschien zelfs eerst voor nog hoogere temperaturen), tot de theorie der vrije electronen in metalen in den vorm, waarin zij door RIECKE [5]), DRUDE [6]), LORENTZ [7]) is ontwikkeld, en die wij met den naam van equipartietheorie kunnen aanduiden. Die toepassing blijkt dus de beide genoemde theoriën tot een enkel vondig en samenhangend beeld te kunnen vereenigen.

Daardoor vallen tevens twee groote moeilijkheden, die de equipartitietheorie aankleefden, weg.

In de eerste plaats wordt niet meer verlangd, gelijk de equipartitietheorie redelijkerwijze wel moest doen, dat bij het naderen tot $T=0$ de electronen alle aan de moleculen „vastvriezen" [8]), wat door de waarnemingen van KAMERLINGH ONNES tot de laagste temperaturen, waarbij de electrische geleiding werd bestudeerd, wordt uitgesloten. De hier gegeven toepassing der theorie der quanta laat weer toe het evenwicht tusschen de vrije electronen en de electronen in de moleculen als een dissociatie-evenwicht te beschouwen op de wijze als in het bijzonder door KOENIGSBERGER ten behoeve van de theorie der electrische geleidbaarheid in den laatsten tijd weer op den voorgrond is gebracht.

In de tweede plaats vervalt de moeilijkheid, die voor de equipartitietheorie gelegen was in de geringe bijdrage der vrije electronen tot

---

[1]) Althans wat betreft de gemiddelde snelheid.

[2]) W. WIEN. Berlin. Sitz.-Ber. 16 Jan. 1913, p. 184.

[3]) H. KAMERLINGH ONNES. Meded. No. 119 (Febr. 1911).

[4]) F. A. LINDEMANN. Berlin Sitz.-Ber. 1911, p. 316.

[5]) E RIECKE. Wied. Ann. 66 (1898), p. 353, 545.

[6]) P. DRUDE. Ann. d. Phys. (4) 1 (1900), p. 566.

[7]) H. A. LORENTZ. Zittingsverslag Dec. 1904, Jan. 1905.

[8]) Verschillende der hier gebruikte beelden ontleend aan de vergelijking van electronen met eene stof, zooals het denkbeeld van de toestandsvergelijking van de electronen, van verzadigden damp, van evenwicht met neergeslagen electronen, en van de vastgevroren electronen werden reeds door KAMERLINGH ONNES (Over het belang van nauwkeurige metingen bij zeer lage temperaturen, Leiden 1904, Comm. Leiden Suppl. N°. 9 p. 25 sqq., vergel. ook J. BECQUEREL en H. KAMERLINGH ONNES, Meded. No. 103, Febr. 1908, § 7) ontwikkeld.

de specifieke warmte van het metaal[1]), een moeilijkheid, die — Dr. OOSTERHUIS maakte mij hierop opmerkzaam — wel het scherpst in de theorie der THOMSON-warmte naar voren treedt (§ 2).

Kan men het wegvallen dier moeilijkheden reeds ten gunste der hier beschouwde toepassing der theorie der quanta aanvoeren, voor eene verdere bevestiging zal men in het bijzonder verlangen, dat men op dien grondslag in staat zal zijn bij de verschillende temperaturen bepaalde dichtheden aan de vrije electronen in het metaal toe te schrijven, die eenerzijds de verschillende met die dichtheden samenhangende verschijnselen behoorlijk met elkander in verband brengen, en die anderzijds ook met de temperatuur op aannemelijke wijze veranderen.

Deze mededeeling, die slechts een inleidend en orienteerend karakter kan dragen, kan intusschen niet zoo ver gaan. We zullen ons hier na enkele algemeene beschouwingen beperken tot de behandeling van de thermokracht, waaraan zich PELTIER-effect en THOMSON-effect aansluiten.

Als grenswetten wordt daarbij voor de thermokracht tusschen twee metalen en voor het THOMSON-effect in een metaal eene afname tot 0 bij $T = 0$, en wel volgens T^3, voor het PELTIER-effect eene afname tot 0 volgens T^4 gevonden, resultaten, die wat het afnemen van de thermokracht b.v. betreft door de voorhanden waarnemingen bevestigd worden, en die misschien het middel tot eene rechtstreeksche experimenteele toetsing dezer theorie zullen kunnen geven[2]).

§ 2. Ten einde eene schatting te maken omtrent de karakteristieke temperaturen van een bepaald systeem vrije electronen is het noodig eene schatting te hebben over de electronendichtheid in dat systeem,

---

[1]) In hoofdzaak werden deze en de voorafgaande beschouwingen door mij reeds in de discussie op het WOLFSKEHL congres 25 en 26 April jongstleden gegeven.

[2]) Nadat deze beschouwingen door mij ontwikkeld waren, kwam mij het artikel van K. F. HERZFELD, Wien Sitz.-Ber. 121, Oct. 1912, p. 1449 over bijdragen tot de statistische theorie der straling in handen, waarin reeds aangeduid wordt, dat de aanname, dat voor de energie der vrije electronen in een metaal een overeenkomstige formule als voor den PLANCK'schen oscillator zou gelden, verscheidene ook in deze § besproken moeilijkheden der equipartitietheorie zou doen vervallen. Vergel. verder het zoo juist verschenen artikel van HERZFELD Ann. d. Phys. (4) 41 (1913), p. 27, terwijl ook reeds J. KOENIGSBERGER, Verh. d D physik. Ges. 1911, p. 934 eene dergelijke opmerking maakte. A. L. BERNOUILLI, ZS. f Elektrochem. 17 (1911), p. 689, voerde reeds de PLANCK-EINSTEIN'sche formule voor de energie, doch op geheel andere wijze dan hier, bij de behandeling der thermoelectrische verschijnselen in (vergel. in het bijzonder ook de opmerkingen van KRÜGER, p. 693 aldaar).

of, wat op hetzelfde neerkomt, van het volume V van een „gram-molecuul" van het electronengas. Gelijk bekend is loopen de meeningen omtrent de dichtheid der vrije electronen in metalen zeer uiteen. We zullen, ten einde tot eene dergelijke schatting te geraken, in deze mededeeling uitgaan van het volgende feit. De THOMSON-constante, die (verg. § 5) kan opgevat worden als de specifieke warmte van den „verzadigden electronendamp", kan geschreven worden als het verschil van twee termen, waarvan de eerste de specifieke warmte bij constant volume voorstelt, terwijl de tweede van de verandering der electronendichtheid met de temperatuur afhangt. Berekent men nu den eersten term volgens de equipartitietheorie, en vergelijkt daarmede de experimenteel gevonden waarde, dan blijkt deze (in absolute waarde) steeds vele malen kleiner te zijn dan die eerste term, gemiddeld b.v. omstreeks $^1/_{50}$ daarvan. De equipartitietheorie moest aannemen dat de tweede bovengenoemde term voortdurend en voor alle metalen nagenoeg gelijk was aan dien eersten, wat volgens J. J. THOMSON [1]) het geval zou zijn als het aantal vrije electronen steeds nagenoeg evenredig aan $T^{1/2}$ is. De theorie van LORENTZ, waartoe ook de in §§ 3—5 gevolgde berekeningswijze voor equipartitie voert, zou verlangen n nagenoeg evenredig aan $T^{3/2}$, die van DRUDE n nagenoeg evenredig aan $T^{7/4}$. Nu is, voor zoover mij bekend, voor deze wijzen van afhankelijkheid van de temperatuur geene redelijke verklaring gegeven; zij kunnen beschouwd van uit het standpunt der dissociatietheorie moeilijk als algemeen geldig worden aangenomen.

Het komt me aannemelijker voor te onderstellen, dat voor de genoemde metalen de specifieke warmte bij constant volume zelf reeds een dergelijk klein bedrag vergeleken met de equipartitiewaarde heeft. Stellen we nu voor de vrije electronen in een bepaald metaal bij 0° C. eens $C_v = {}^1/_{50}\, C_{v\infty}$, dan vindt men uit verg. (22) met (18b) van de vorige mededeeling (met voor de electronen $M = N \times 0{,}8 \,.\, 10^{-27}$) voor de vrije electronen in dat metaal bij die temperatuur $V = 4 \,.\, 10^3$. Dit beantwoordt aan een aantal electronen per cm^3: $n = 1{,}7 \,.\, 10^{20}$. θ_0 heeft dan de waarde 5500.

Hieruit blijkt dat in dit temperatuurgebied de ontwikkelingen, die in §§ 4c en 5c van de vorige Meded. voor de lage temperaturen gegeven zijn, zullen gelden.

Bij het lager worden van de temperatuur daalt, voor een metaal als platina b.v., de electronendichtheid, zooals uit het negatief zijn van de THOMSON-constante van dit metaal volgt. Later in deze § zal

[1]) J. J. THOMSON. Die Korpuskulartheorie der Materie, Braunschweig 1908, p. 77.

aangetoond worden, dat voor lage temperaturen eene eindige limietwaarde voor n moet aangenomen worden. Nemen we eens aan dat voor de temperaturen, die met vloeibaar helium te bereiken zijn, voor het straks beschouwde metaal $V = 10^6$. Voor deze dichtheid is $\theta_0 = 139$ en zullen dus ook voor die lage temperaturen nog dezelfde ontwikkelingen kunnen gelden; a fortiori is dit het geval als de electronendichtheid daar grooter is dan hier aangenomen werd.

Voor metalen als het beschouwde zal er dus een naar gelang van de electronendichtheid grooter of kleiner temperatuurgebied zijn waarin de onderstelling van WIEN: de snelheid der electronen = const., wat de gemiddelde snelheid betreft, nagenoeg vervuld is, indien in dat gebied de electronendichtheid niet met de temperatuur verandert.

Het is nu echter gemakkelijk in te zien, dat ook deze tweede onderstelling van WIEN: het aantal electronen per cm^3 = const., bij genoegzaam lage temperaturen vervuld zal zijn. Het aantal vrije electronen wordt bepaald door het dynamisch evenwicht tusschen de vrije electronen in de intermoleculaire ruimten en de electronen in de moleculen. Betreffende de laatste kan men verschillende onderstellingen maken, bv. dat zij, of een aantal er van, binnen het molecuul zich vrij kunnen bewegen. In dit geval zullen, daar in het algemeen, althans bij lage temperaturen, de electronendichtheid binnen het molecuul grooter zal zijn dan buiten het molecuul, de electronensnelheden binnen het molecuul in het beschouwde temperatuurgebied a fortiori constant zijn zoo de dichtheid niet verandert. Men kan ook denken, dat de electronen binnen (of aan) het molecuul meer of minder sterk aan het molecuul gebonden zijn; de frequenties dier electronen zullen dan van den aard dezer binding en misschien ook van de frequenties der moleculen afhangen. Hoe dit zij we zullen bij eene consequente doorvoering der onderstelling omtrent de nulpuntsenergie (vergel. de vorige meded.) wel moeten aannemen dat, wanneer we de temperatuur maar laag genoeg nemen, we in een gebied zullen komen waar de bewegingen binnen het molecuul nagenoeg niet meer van de temperatuur zullen afhangen. Voor dit gebied zal, voor zoover het ligt in het overeenkomstige gebied voor de electronen buiten de moleculen, de dichtheid van deze laatste nagenoeg als constant aangenomen mogen worden.

In § 1 werd reeds opgemerkt dat daarmede twee groote moeilijkheden der equipartitietheorie vervallen.

Zoo vindt men n.l. voor de bijdrage, die de vrije electronen tot de specifieke warmte van het metaal leveren, de warmte noodig voor het afdissocieeren der vrije electronen medegerekend, bij de hier

aangenomen waarden van de electronendichtheid en van hare verandering met de temperatuur, bij gewone temperaturen b.v., slechts een klein breukdeel van de totale specifieke warmte (orde van grootte aldaar $^1/_{1000}$).

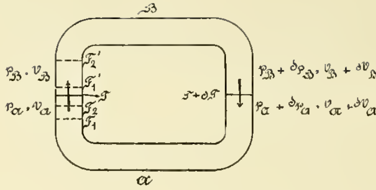
Tevens leeren, gelijk ook reeds werd aangeduid, de hier medegedeelde beschouwingen, hoe het „WIEN-gebied" en het „RICHARDSON-gebied" aan elkander gekoppeld zullen kunnen worden. Daarvoor is noodig eene nadere beschouwing van het dissociatieevenwicht vrije electronen $\rightleftarrows$ electronen in de moleculen. Reeds onmiddellijk kan men het vermoeden uitspreken, dat de lijn, die de dichtheid der vrije electronen als functie van T zal aangeven, behalve het bovengenoemde stuk evenwijdig aan de T-as voor lage temperaturen, nog een dergelijk stuk voor hooge temperaturen [1]) zal bezitten (wanneer alle beschikbare electronen zijn afgedissocieerd), en dat daartusschen een gebied ligt waarin de electronendichtheid met de temperatuur verandert. Is eenmaal deze „grenslijn" of de overeenkomstige „dampspanningslijn" bekend, dan volgt daaruit de middelbare electronensnelheid volgens de betrekkingen der vorige mededeeling. Omgekeerd kan het feit, dat aldus de snelheid der electronen met de dichtheid eenduidig samenhangt van voordeel zijn bij het afleiden van beide uit waarnemingen.

Nemen we eens aan, dat voor een metaal als het beschouwde bij 1800° K. $V = 4.10^2$ zou zijn [2]). Men vindt dan voor de energie der vrije electronen eene waarde die ruim 5 maal zoo groot is als de equipartitiewaarde. Of deze uitkomst, dat de gemiddelde snelheid der vrije electronen bij deze hooge temperaturen, bij electronen-dichtheden zooals zij overeenkomstig boven aangeduide schattingen uit de THOMSON-warmte zouden volgen, belangrijk grooter uitvallen dan volgens de equipartitietheorie het geval zou zijn, door de waarnemingen van RICHARDSON wordt uitgesloten, of wel dat zij zal kunnen dienen om de moeilijkheden, die zich bij de discussie van het RICHARDSON-effect nog voordoen, op te helderen, zal nader moeten blijken.

§ 3. *De thermokracht.* Ten einde de thermokracht (per 1 graad temperatuurverschil tusschen de beide contactplaatsen) in een gesloten

[1]) Waarschijnlijk ligt dit gebied (voor zoover het realiseerbaar zou zijn) voor de meeste metalen belangrijk hooger dan dat waarover zich de waarnemingen van RICHARDSON of die betreffende de thermokrachten uitstrekken.

[2]) Het aantal electronen per cm^3: $n = 1.7 \cdot 10^{-21}$, is dan nog kleiner, dan door BAEDEKER, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern, Braunschweig 1911, p. 12 bij de behandeling van het RICHARDSON-effect voor platina aangenomen werd.



keten van twee metalen A en B te berekenen, denken we[1]) dat 1 coulomb aan vrije electronen in de richting der pijltjes in nevenstaande figuur rondgevoerd wordt, beschouwen den uitwendigen arbeid, die daarbij op die electronen als op een ideaal gas moet worden uitgeoefend, deelen door dT en vermenigvuldigen met — 1. We verkrijgen dan:

$$F = 10^{-8} . \int_{v_A}^{v_B} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Hierin is F de genoemde thermokracht in Volt en stelt v het volume van 1 coulomb aan electronen voor.

Met behulp van vergel. (1), die ook in den vorm $F = 10^{-8} . \frac{\partial(\psi_A - \psi_B)}{\partial T}$ kan geschreven worden, kan nu uit de waarden van U en S van § 3 der vorige Meded. eene algemeene formule voor F afgeleid worden. We zullen ons hier beperken tot de grenswetten voor de hooge en voor de lage temperaturen.

Voor de hooge temperaturen, n.l. zulke bij welke equipartitie geldt, volgt uit verg. (14) van de vorige mededeeling de bekende formule

$$F = 10^{-8} \frac{k}{e} \, ln \frac{V_B}{V_A} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

als e = de lading van 1 electron in coulombs.

Voor lage temperaturen levert verg. (20) van de vorige mededeeling:[2])

$$F = 10^{-8} \, \frac{1}{Ne} \, . \, 2b \, T^3 (V_B{}^2 - V_A{}^2) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

Hierin de waarde van b substitueerende, volgt met $e = 1.4 \, . \, 10^{-19}$:

$$F = 2{,}52 \, . \, 10^{-22} \, . \, T^3 \, (V_B{}^2 - V_A{}^2) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

In de eerste plaats volgt hieruit dat de thermokracht bij het naderen

[1]) Vergelijk K. BAEDEKER, l. c. Vergelijk eveneens F. KRÜGER, Physik. Zeitsch. 11 (1910), p. 800, 12 (1911), p. 360.

[2]) We merken op dat voor deze lage temperaturen het volgende eenvoudige verband bestaat tusschen de thermokracht en de specifieke warmte der electronen:

$$F = 10^{-8} \, . \, \frac{1}{Ne} \, . \, \frac{1}{3} (C_{vB} - C_{vA})$$

tot $T=0$ tot 0 nadert. Inderdaad wijzen de waarnemingen [1]) voor combinaties van zuivere metalen in deze richting. Voor eene combinatie van het in § 2 beschouwde metaal ($V_B = 10^6$ voor lage temperatuur) met een metaal waarin de electronendichtheid 2 maal zoo groot is ($V_A = 0.5.10^6$), zou voor $T = 4$ uit (4) gevonden worden $F = 1{,}2.10^{-8}$ Volt, terwijl uit (2) voor hooge temperaturen, verondersteld dat de verhouding der electronendichtheden daarbij dezelfde zou zijn als bij de lage temperaturen, gevonden wordt $F = 6.10^{-6}$ Volt. Bij de temperaturen van vloeibaar helium zou dus de thermokracht dier combinatie bij de genoemde onderstelling afnemen tot $^1/_{500}$ (en bij de laagste heliumtemperaturen tot nog minder) van haar bedrag bij hooge temperaturen.

Dit afnemen van de thermo-kracht is door NERNST [2]) uit de nieuwere formuleering van zijn warmtetheorema afgeleid. Hier wordt volgens (4) gevonden dat dit *afnemen van de thermokracht* ten slotte *evenredig aan* T^3 zal geschieden. Deze wet zal, indien zij bevestigd mocht gevonden worden, en de moeilijkheden verbonden aan het meten van die kleine thermokrachten bij die uiterst lage temperaturen voldoende overwonnen kunnen worden, voor de thermometrie in het betreffende gebied van belang kunnen zijn.

§ 4. *Het* PELTIER-*effect*. Ter berekening van het PELTIER-effect beschouwen we den arbeid, dien we op 1 Coulomb aan vrije electronen moeten verrichten, wanneer we deze bij de temperatuur T van het metaal A (zij worden daar b v. begrensd door de vlakken F_1 en F_2) overbrengen in het metaal B (waar zij dan b.v. begrensd worden door de vlakken F'_1 en F'_2). Het is duidelijk, dat de bijzonderheden

---

[1]) L. HOLBORN en A. DAY. Berlin Sitz. Ber. 36 (1899), p. 691. Volgens KAMERLINGH ONNES en CLAY, Meded. N⁰. 107*b*, Mei 1908, vertoont het thermoelement goud-zilver in waterstoftemperaturen die afname nog niet.

Prof. KAMERLINGH ONNES deelt mij verder mede, dat reeds voor geruimen tijd verrichte, doch nog niet gepubliceerde waarnemingen van KAMERLINGH ONNES en HOLST, over welke weldra eene mededeeling te wachten is, leeren, dat dit ook nog tot bij helium-temperaturen geldt. Tot aan het kookpunt van helium en iets lager wijst de goud-zilver-thermometer de temperaturen zelfs nog vrij goed aan. Zeer belangrijk is dus de verder door hen verkregen uitkomst, dat, wanneer men tot de laagste heliumtemperaturen afdaalt, de thermokracht snel tot kleine waarden gaat verminderen. Ook andere combinaties van metalen en alliages werden door KAMERLINGH ONNES en HOLST onderzocht met het oog op thermometrische bepalingen bij de lagere heliumtemperaturen. Bij alle werd, terwijl in het algemeen de thermokracht tusschen waterstof en heliumtemperaturen nog belangrijk was, hetzelfde verschijnsel van snellen val van de thermokracht, voor de zooeven genoemde gevallen bij heliumtemperaturen, gevonden.

[2]) W. NERNST. Theoretische Chemie, 7^e Aufl. Stuttgart 1913. p 753.

in de scheidingslaag tusschen de twee metalen daarbij buiten beschouwing kunnen blijven. Deze arbeid is $u_B - u_A + \int_{v_A}^{v_B} p\, dv$, waarin de grootheden u en v op 1 Coulomb betrekking hebben. Dit stelt voor de warmte geabsorbeerd bij overgang van A naar B, of de warmte, die ontwikkeld wordt bij overgang van B naar A. Overgaande tot de grootheden U en V, betrekking hebbende op de moleculaire hoeveelheid, wordt het PELTIER-effect, in Joules uitgedrukt:

$$\Pi = 10^{-7} \cdot \frac{1}{Ne} \left\{ U_B - U_A + \int_{V_A}^{V_B} p\, dV \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

We zullen slechts nagaan wat dit voor de lage temperaturen levert. In de eerste plaats doen we opmerken dat de eerste term in het tweede lid van verg. (20) van de vorige mededeeling, de nulpuntsdruk $a\, V^{-2/3}$, geene bijdrage voor het PELTIER-effect levert, overeenkomstig de in § 4 aldaar gemaakte opmerking, dat bij de adiabatische uitzetting van een ideaal gas bij $T = 0$ de uitwendige arbeid ten koste van de nulpuntsenergie geleverd wordt. De tweede term in de ontwikkeling van U en p voor lage temperaturen levert:

$$\Pi = 10^{-7} \cdot \frac{1}{Ne} \cdot 2bT^4 \left(V_B^2 - V_A^2 \right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Rekening houdende met de eenheden waarin F en Π hier uitgedrukt zijn, verifieert men onmiddellijk, dat aan de betrekking van KELVIN tusschen Π en F voldaan is.

Het PELTIER-effect zal derhalve bij naderen tot $T = 0$ tot 0 afnemen. We vinden hier dat dit afnemen ten slotte volgens T^4 zal geschieden.

§ 5. *Het* THOMSON-*effect.* Eene beschouwing als die in de vorige § toepassende voor het THOMSON-effect vinden we, dat, gelijk bekend is, de THOMSON-coefficient σ voorstelt de specifieke warmte voor de vrije electronen, wanneer bij de verwarming het volume der beschouwde electronen zoodanig veranderd wordt dat het electronengas voortdurend als „verzadigde damp" met de electronen in de (eveneens in temperatuur veranderende) metaalatomen in evenwicht blijft. Het is dus de specifieke warmte van den „verzadigden electronendamp". Daar volgens onze beschouwingen de dichtheid van den verzadigden electronendamp bij lage temperatuur constant wordt, gaat σ daar over in de specifieke warmte bij constant volume, wat, rekening houdende met de gebruikte eenheden, levert, in Joules uitgedrukt:

$$\sigma = 10^{-7} \cdot \frac{1}{Ne} \cdot C_v , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

of

$$\sigma = 10^{-7} \cdot \frac{1}{Ne} \cdot 6b \cdot T^3 V^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Weer verifieert men gemakkelijk dat aan de betrekking van KELVIN voldaan is.

Het THOMSON-effect nadert derhalve eveneens tot 0 bij $T = 0$, en wel volgens T^3.

Palaeontologie. — De Heer MOLL biedt eene mededeeling aan van den Heer J. H. BONNEMA: *„De stand der schalen van Beyrichia tuberculata* KLÖDEN *sp."*

(Mede aangeboden door den Heer G. A. F. MOLENGRAAFF).

Onder de kleinere fossiele Ostracoden is zeker wel de meest bekende *Beyrichia tuberculata* KLÖDEN sp., die in bijna alle leerboeken over palaeontologie (1, p. 527) en historische geologie (2, p. 130) afgebeeld is.

Uit de daarin voorkomende figuren blijkt, dat de kleppen, van ter zijde gezien, min of meer ovaal zijn. Een der lange randen is recht; de andere gebogen. Dit laatste is ook het geval met de beide korte randen. Op de zijvlakte vindt men bij den eenen korten rand twee knobbels en bij den andere eene verhevenheid, die door twee dwarsgroeven in drieën verdeeld is. In de ruimte, die tusschen deze verhevenheden en den rechten rand overblijft, bevindt zich een ovale knobbel, waarvan de lange as ongeveer loodrecht op den rechten rand staat. Deze laatste knobbel zit het dichtst bij dien korten rand, waarbij zich de twee knobbels bevinden. Soms is van deze laatste die, welke het verst van den rechten rand is verwijderd, sterk opgezwollen. Van dergelijke kleppen wordt aangenomen, dat ze van vrouwelijke individuen afkomstig zijn en dat de opgezwollen knobbel voor broedruimte heeft gediend.

Dat deze Ostracode zoo algemeen bekend is, heeft ze zonder twijfel te danken aan haar menigvuldig voorkomen in de boven-silurische Beyrichien-kalk, waaruit zeer vele zwerfsteenen van de Noordduitsche laagvlakte bestaan. Ook in ons diluvium worden dergelijke menigvuldig aangetroffen.

Maar hoe bekend deze Ostracoden-soort ook moge zijn, toch blijkt spoedig, wanneer men de literatuur over de silurische vormen nagaat,

dat men op het oogenblik niet geheel weet, welke stand aan hare schalen moet worden gegeven of m. a. w. welke kleppen als rechter en welke als linker te beschouwen zijn. Het doel van dit opstel is nu om deze kwestie op te lossen.

Voordat ik dit echter ga doen, wil ik eerst in korte trekken iets omtrent de geschiedenis van dit vraagstuk meedeelen.

De eerste, van wien we kunnen vermoeden, dat hij deze Ostracode gekend geeft, is LEOPOLD VON BUCH (3, p. 71). In 1828 gaf hij eene afbeelding van een stuk *Beyrichien*-kalk en beschreef hij daaruit *Chonetes striatella* DALM. sp., welke hij *Leptaena lata* noemde en schalen van *Tentaculites* als stekels gaf. De Ostracoden, welke in dit gesteente voòrkomen, noemde hij „*Leptaenenbrut*". Of hieronder ook kleppen van *Beyrichia tuberculata* waren, is wel zeer waarschijk, maar uit de afbeeldingen niet met zekerheid op te maken. Omtrent den stand der schalen deelt VON BUCH niets mede.

Evenmin is dit het geval met KLÖDEN (4, p. 112) en BURMEISTER (5, p. 72), die de Ostracoden-kleppen voor kop- en staartschilden van Trilobieten hielden. KLÖDEN was in 1834 de eerste, die *Beyrichia tuberculata* als een der vormen, die hij tot *Battus tuberculatus* rekende, herkenbaar afgebeeld heeft.

Eerst in 1845 zegt BEYRICH (6, p. 47), dat *Battus tuberculatus* KLÖDEN wegens de asymmetrie der resten geen trilobiet is, maar een tweekleppige schaal bezit en tot de Ostracoden moet gerekend worden.

Daarnâ stellen M'COY (7, p. 57) in 1846 en onafhankelijk van dezen BOLL (8, p. 127) in 1847 het geslacht *Beyrichia* op. Alleen de eerste deelt op voldoende wijze de kenmerken van het nieuwe geslacht mede. Deze schrijver is dan ook de eerste, bij wien we iets kunnen vinden omtrent de kwestie, die we willen oplossen.

Gevoegelijk kunnen we deze echter eerst in twee gedeelten splitsen. We zullen eerst nagaan welke rand als slotrand te beschouwen is of m. a. w. volgens welken rand de beide kleppen zich ten opzichte van elkaar bewogen en daarna trachten te vinden, welke rand als voorrand beschouwd moet worden of m. a. w. welke van de twee korte randen het dichtst bij den kop van het dier zat.

Het eerste gedeelte van de kwestie is het gemakkelijkst op te lossen en zullen we daarom het eerst behandelen.

M'COY was zoo gewoon geraakt aan den stand, die aan de kleppen moest gegeven worden, toen ze nog als kopschilden van trilobieten beschouwd werden, dat hij, bij het opnoemen der kenmerken van het geslacht *Beyrichia*, den langen gebogen rand als dorsaal- en den rechten rand als ventraalrand beschreef. Dit deed hij ook nog in eene latere publicatie (9, p. 135), ofschoon SALTER (10, p. 351) onder-

tusschen bij de beschrijving van een soort *Beyrichia* den rechten rand als dorsaalrand genomen had. Latere onderzoekers hebben steeds het voorbeeld van SALTER gevolgd en ik meen ook, dat dit geheel in overeenstemming is met hetgeen we elders in dergelijke gevallen in de natuur zien, zoodat ik mij bij hem aansluit en dit gedeelte der kwestie als afgedaan beschouw.

Er blijft nu nog over, het tweede gedeelte van het vraagstuk te beantwoorden en dit zal ons langer bezighouden.

Bij het opnoemen der kenmerken voor het geslacht *Beyrichia* zegt M'COY, dat het slechtst ontwikkelde einde als vooreinde te beschouwen is en dat dit ook te herkennen is, doordat de mediane groeve en de ovale knobbel, die daarin voorkomt, het dichtst bij dat einde zijn gezeten. Redenen worden voor deze aanname niet opgegeven.

Evenmin doet dit JONES (11, p. 85), die onder de kenmerken van het geslacht *Beyrichia* vermeldt, dat het achtereinde der kleppen hooger is dan het vooreinde. Uit de beschrijving van *Beyrichia tuberculata* blijkt echter, dat hij het einde met de twee knobbels als vooreinde beschouwt, hoewel dit juist het hoogst is. Evenzoo deden dit later BOLL (12, p. 118) en KRAUSE (13, p. 30).

BARRANDE (14, p. 467) is de eerste, die tracht aan te toonen, dat de door JONES aangegeven stand der *Beyrichien*-schalen waarschijnlijk de juiste is. Hij doet dit echter door de knobbels op het eene einde van de schalen van sommige Boheemsche Ostracoden te vergelijken met de lobben van de Trilobieten-glabella. Daar deze knobbels op het spitsere gedeelte der schalen voorkomen, neemt hij aan, dat dit het kopeinde is. Behalve dat ik deze bewijsvoering niet gaarne tot de mijne zou maken, helpt ze ons niet verder bij het bepalen van den stand der *Beyrichien*-schalen, daar deze op beide einden knobbels bezitten. BARRANDE erkent dit zelf trouwens ook.

In tegenstelling met alle vroegere schrijvers nam REUTER (15, p. 625) het einde met de in drieën verdeelde verhevenheid als het voorste. Hij deed dit, omdat hem bij meting gebleken was, dat juist dit einde het laagst is en bij de recente Ostracoden het laagste einde meestal het vooreinde is. Een reden voor zijne handelwijze was ook de meening, dat de groote knobbel, waarin de onderste der twee knobbels bij het eene einde soms overgegaan is, als bewaarplaats voor het genitaalapparaat der vrouwelijke individuen opgevat moet worden, terwijl ZENKER gezegd had, dat bij recente Ostracoden dit genitaalapparaat het verwijde en verhoogde achterste gedeelte van de schaal vult.

Deze opvatting van REUTER werd weer bestreden door JONES (16,

p. 339) en KIESOW (17, p. 2), maar overtuigende bewijzen konden ze evenmin als REUTER aanvoeren.

KRAUSE (18, p. 12; 19, p. 4) stelde dan ook voor, om den meest aangenomen stand te behouden, totdat bewezen zou zijn, dat deze onjuist was.

Ook ULRICH (20, p. 630) was later van opinie, dat men voorloopig het best deed den door JONES aangegeven regel te volgen en dus het minst ontwikkelde einde als vooreinde te beschouwen.

In 1908 wijdden ULRICH en BASSLER (21, p. 280) in eene verhandeling over de *Beyrichiidae* een hoofdstuk aan deze kwestie en trachtten ze haar op te lossen door op de volgende wijze te redeneeren.

Bij de soorten van het geslacht *Leperditia* bezitten de schalen op beide kleppen bij het eene einde een zoogenaamde oogtuberkel, die gelijk door de palaeontologen algemeen aangenomen wordt, in verband gebracht moet worden met de gezichtsorganen. Derhalve is bij *Leperditia*-schalen het einde met de oogtuberkels het vooreinde. Daar hier de schalen vóór het laagst en achter het sterkst ontwikkeld zijn, doordat de achterrand eene sterke bocht naar achteren vormt, nemen ze aan, dat dit bij de *Beyrichiidae* ook het geval is. Ze passen deze regels ook op *Beyrichia tuberculata* toe en vinden dan dat de stand, die door REUTER voorgesteld werd, de juiste is.

Kort na het verschijnen van de verhandeling van ULRICH en BASSLER had ik (22, p. 83) gelegenheid er op te wijzen, dat de door deze schrijvers gegeven regels ten minste voor de Ostracoden der Kuckers'sche laag in het geheel niet overeenstemden met de resultaten, die ik gevonden had.

MOBERG en GRÖNWALL (23, p. 55), die het volgende jaar een terminologie voor de kleppen van *Beyrichia* gaven, namen den stand, zooals deze door JONES voorgesteld werd, maar schrijven daarbij:

„Dock bör framhållas, att denna terminologi på paleontologiens nuvarande ståndpunkt är endast hypotetisk, äfven om mycket talar till gunst för densamma."

En zoo staat het met deze kwestie op het oogenblik nog.

Gelijk ik reeds meedeelde, meen ik echter thans genoeg gegevens te hebben om de kwestie op te lossen, en hierbij zal het blijken, dat de door JONES voorgestelde stand de juiste is. Ik moet daarvoor gebruik maken van hetgeen voor een paar jaar bij *Primitia Tolli* BONNEMA (22, p. 16) uit de Kuckers'sche laag door mij gevonden werd en bovendien van hetgeen ik bij kleppen van *Beyrichia tuberculata* KLÖDEN sp. heb opgemerkt.

Bij *Primitia Tolli* (fig. 1) vond ik dan ten eerste, dat de schalen

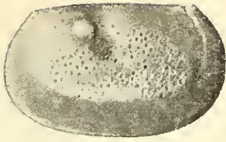


Fig. 1.

Linker klep van *Primitia Tolli* Bonnema. 15 ×.



Fig. 2.

Dwarse doorsnede van een geheele schaal van *Primitia Tolli* Bonnema, op de plaats waar zich de zijdelingsche oogen bevonden (van voren gezien). 13 ×.

op de plaatsen, waar de kleppen een min of meer duidelijke knobbel bezitten, zeer dun zijn. (fig. 2). Daar volgens Zenker (24, p. 8) dit bij de in zee levende Ostracoden het geval is op de plaatsen, waar zich de beide samengestelde oogen bevinden, volgt hieruit, dat bij beide kleppen de korte rand, die het dichtst bij den knobbel zit, als voorrand te beschouwen is. Daar de rechte rand als slotrand, dus als dorsale rand moet opgevat worden, is de stand der schaal van deze Ostracode bepaald.

Bovendien vond ik, dat beide kleppen achter de knobbel eene groeve bezitten. In deze laatste komt in 't ondereinde een ronde plek voor, welke aangeeft, waar zich aan den binnenkant der klep de sluitspier vast hecht.

Verder bleek, dat de vrije randen van de rechter klep scherp zijn en dat zich op die der linker klep eene gootvormige groeve bevindt. Bij het sluiten der schalen komen de scherpe randen der rechterklep te liggen in de gootvormige groeve der linker.

Om nu uit te maken, welke der beide korte randen bij de kleppen van *Beyrichia tuberculata* als voorrand beschouwd moet worden, ging ik ten eerste onderzoeken of er ook iets van een spierindruksel te vinden was. Het gelukte mij dit te ontdekken bij kleppen, welke afkomstig waren uit een zwerfsteen van *Beyrichien*-kalk gevonden te Vollenhove. Het spierindruksel nu bevindt zich in de groeve, die tusschen den ovalen knobbel en de in drieën verdeelde verhevenheid aanwezig is, als een lichte ovale vlek, waarvan de rand naar boven overgaat in een gebogen lijn, die naar het boveneinde van den ovalen knobbel loopt (fig. 3).

Uit de plaats van het spierindruksel meende ik te mogen besluiten, dat de ovale knobbel overeenkomt met den knobbel van *Primitia Tolli*; het gedeelte der klep met de twee knobbels met dat deel

der klep van *Primitia Tolli*, dat vóór den knobbel gelegen is en het gedeelte der klep met de in drieën verdeelde verhevenheid met dat

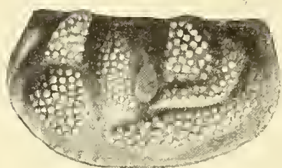


Fig. 3.
Linkerklep van *Beyrichia tuberculata* KLÖDEN sp. 10×.

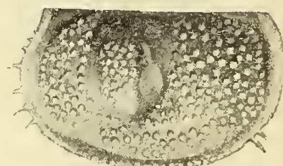


Fig. 4.
Linkerklep van *Beyrichia protuberans* BOLL. 10×.

stuk der klep bij *Primitia Tolli*, dat zich achter de zijgroeve bevindt. Mijne meening, dat deze vergelijking geoorloofd was, werd nog versterkt, toen ik de kleppen van de zooeven genoemde Ostracoden ging vergelijken met een van *Beyrichia protuberans* BOLL, die afkomstig is uit een te Groningen gevonden zwerfsteen van *Beyrichien*kalk en welke in bouw tusschen de beide anderen instaat (fig. 4).

Hieruit volgde dan, dat de rand, waarbij de twee knobbels zitten, als voorrand te beschouwen is.

Daarna ging ik onderzoeken of de bouw der vrije randen der beide soorten kleppen in overeenstemming was met de conclusie, welke ik afgeleid had uit de plaats van het spierindruksel.

Daarvoor werden van beide soorten kleppen slijpplaatjes gemaakt, loodrecht op den slotrand ter hoogte van het spierindruksel. Als resultaat vond ik, dat de bouw der vrije randen volkomen mijne conclusie bevestigde. De klep, welke ik als rechter (fig. 5) geduid



Fig. 5.
Dwarse doorsnede van een rechter klep van *Beyrichia tuberculata* KLÖDEN sp. op de plaats, waar zich het spierindruksel bevindt (van voren gezien). 19×.



Fig. 6.
Dwarse doorsnede van een linkerklep van *Beyrichia tuberculata* KLÖDEN sp. op de plaats, waar zich het spierindruksel bevindt (van voren gezien). 20×.

had, bleek scherpe vrije randen te hebben en de linker (fig. 6) bleek op de vrije randen eene gootvormige groeve te bezitten, evenals dit ook bij *Primitia Tolli* het geval is.

Hiermede meen ik voldoende aangetoond te hebben, dat de stand, welke Jones aan de kleppen van *Beyrichia tuberculata* gaf, de juiste is.

Als resultaat van mijn onderzoek kan ik verder nog meedeelen, dat de slotrand der rechterklep van *Beyrichia tuberculata* eene vrij vlakke gootvormige groeve bezit, waarin de scherpe slotrand der linker klep ligt.

Een min of meer overeenkomstige bouw der randen werd ook gevonden bij *Beyrichia Jonesii* Boll var. *clavata* Kolmodin (17, p. 15), waarvan ik geheele schalen bezit, afkomstig uit de klei van Mulde



Fig. 7.

Dwarse doorsnede van een geheele schaal van *Beyrichia Jonesii* Boll var. *clavata* Kolmodin op de plaats, waar zich zonder twijfel het spierindruksel bevindt (van voren gezien). 20 ×.

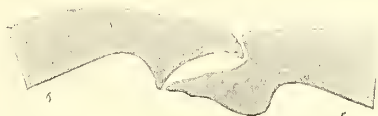


Fig. 8.

Een gedeelte der vorige figuur viermaal vergroot.

op Gotland (fig. 7 en 8). De dorsaalrand der linkerklep is hier echter afgerond.

LITERATUUR.

1. Zittel, K. A von. — *Grundzüge der Palaeontologie. (Palaeozoologie) I Abteilung Invertebrata*, 3e Aufl. München u. Berlin, 1910.

2. Kayser, E. — *Lehrbuch der geologischen Formationskunde.* 4e Aufl., Stuttgart, 1911.

3. Buch, L. von. — *„Ueber die Silification organischer Körper nebst einigen anderen Bemerkungen über wenig bekannte Versteinerungen"*. Abhandl. d. Königl. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, 1828.

4. Klöden, K F. — *„Die Versteinerungen der Mark Brandenburg"*. Berlin, 1834.

5. Burmeister, H. — *„Die Organisation der Trilobiten"*. Berlin, 1843.

6. Beyrich. — *„Ueber einige böhmische Trilobiten"*. Berlin, 1845.

7. McCoy, F. — *A synopsis of Silurian fossils of Ireland"*. Dublin, 1846.

8. Boll, E. — *„Beitrag zur Kenntniss der Trilobiten"*. Dunker's und v. Meijer's Palaeontographica. I. 1847.

9. McCoy, F. — *„Description of the british palaeozoic fossils in the geological museum of the university of Cambridge"*. A synopsis of the classification of the british palaeozoic rocks by Sedgwick. Cambridge, 1854.

10. Salter, J. W. — *„Palaeontological appendix to Professor John Phillips' Memoir on the Malvern Hills compared with the Palaeozoic Districts of Abberley"*. Memoirs of the geological Survey of Great Britain. Vol. II, Part 1, 1848.

11. Jones, T. R. — *„Notes on Palaeozoic bivalved Entomostraca. No 1. Some species of Beyrichia of the upper silurian limestones of Scandinavia"*. Ann. and. Mag. of Nat. Hist., Ser. 2, Vol. XVI, p. 81—92, pl. V; 1855.

12. Boll, E. — *„Die Beyrichien der norddeutschen silurischen Gerölle"*. Archiv des Vereins d. Freunde d. Naturgesch. in Mecklenburg. 16 Jahr; p. 114—151, pl. I; 1862.

13. Krause, A. — *„Die Fauna der sogen. Beyrichien- oder Choneten-kalke des norddeutschen Diluviums"*. Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch, XXIX, p. 1—49, pl. I, 1877.

14. Barrande, J. — *„Système silurien de la Bohème"*. Vol I, Supplément 1; 1872.

15. Reuter, G. — *„Die Beyrichien der obersilurischen Diluvialgeschiebe Ostpreussens"*. Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XXXVII, p. 621—679, pl. XXV—XXVI; 1885.

16. Jones, T. R. — *„Notes on the Palaeozoic bivalved Entomostraca. No. XX. On the genus Beyrichia and some new species"*. Ann. and Mag. of Nat. Hist., Ser. 5, vol. XVII; p. 337—363, pl. XII; 1886.

17. Kiesow, J. — *„Ueber Gotländische Beyrichien"*. Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch., XL, p. 1—16, pl. I—II; 1888.

18. Krause, A. — *„Beyrichien und verwandte Schalenkrebse in märkischen Silurgeschieben"*. Sitzungs-Bericht d. Gesellsch.-naturforschender Freunde zu Berlin; 1889.

19. Krause, A. — *„Ueber Beyrichien und verwandte Ostracoden in untersilurischen Geschieben"*. Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch., XLI, p. 1—26, pl. I—II; 1889.

20. Ulrich, E. O. — *„The lower silurian Ostracoda of Minnesota."* Final report of the geological and natural history survey of Minnesota, Vol. III, p. 629—693, pl. XLIII—XLVI; 1894.

21. Ulrich E. O. and Bassler, R. S. — *„New American Paleozoic Ostracoda. Preliminary revision of the Beyrichiidae, with descriptions of new genera"*. Proceedings of the U.-S. National Museum, Vol XXXV, p. 277—340, with pl. XXXVII—XLIV; 1908.

22. Bonnema, J. H. — *„Beitrag zur Kenntniss der Ostrakoden der Kuckers'-schen Schicht (C_2)"*. Mitt. a. d. Mineral.-Geol. Institut d. R. Univ. zu Groningen, Bd. II, Heft 1, p. 1—84, pl. I—VIII; 1909.

23. Moberg, J. C. och Grönwall, K. A. — *„On Fyledalens Gotlandium"*. Lunds Universitets Årsskrift, N. F. Afd. 2, Bd. 5, Nr. 1. (Kongl. fysiografiska sällskapets handlingar. N. F. Bd 20. N⁰. 1) p. I—X, 1—86, taf. I—VI; 1909.

24. Zenker, W. — *„Monographie der Ostracoden"*. Archiv für Naturgeschichte, Bd. 20; 1854.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Meded. N°. 133*c* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: *Verdere proeven met vloeibaar helium H. Over den galvanischen weerstand van zuivere metalen enz.* VII. *Het spanningsverschil noodig voor het stroomen der electriciteit door kwik beneden* 4°.19 K." (Vervolg).

(Aangeboden in de Zitting van 22 Maart 1911).

§ 11. *Plaatselijke aard van de warmte afgifte van een doorstroomden, in een glazen capillair opgesloten kwikdraad bij het dalen van de temperatuur beneden* 4°.19 K. Komt de onderstelling, dat toevallig ergens de draad over eene kleine lengte uit een andere stof dan kwik bestaat, in strijd met de regelmaat der spanningsverschijnselen, de onderstelling, dat het kwik een microrestweerstand van denzelfden aard als de gewone weerstand in de wet van OHM (dus ook onafhankelijk van de stroomsterkte, verg. § 4) heeft, levert niet minder moeilijkheden op [1]). Immers zulk een, aan het kwik eigen, microrestweerstand zal over den geheelen draad regelmatig verdeeld zijn. Berekent men nu telkens uit de bij het opwarmen bij lagere temperaturen waargenomen potentiaalverschillen en de stroomsterkte, bij welke zij behooren, den weerstand van den draad onder de omstandigheden van de proef, zoo vindt men, dat de draad, wanneer de drempelwaarde van de stroomsterkte nog slechts weinig overschreden is, toch reeds voor een deel duidelijk boven het sprongpunt verwarmd moet zijn. Nemen wij bijv. de proeven van December 1911 in Tabel I. Wij vinden dan uit de drempelwaarde van de stroomsterkte bij 4°.19 K, dat de weerstand van den draad bij deze temperatuur $< 3.10^{-6}\,\Omega$ mag worden gesteld. Bij de proef in het bad van 3°.65 K vindt men als de stroomsterkte tot 1 amp. is geklommen den weerstand $11.5 \, . \, 10^{-6}\,\Omega$ reeds duidelijk grooter dan wanneer de geheele draad op 4°.19 K was, terwijl de einden toch nog wel op 3°.65 K moeten zijn. Het deel, dat bij deze verwarming boven het sprongpunt komt, behoeft, daar het gewonen weerstand aanneemt, slechts uiterst klein te zijn om de waargenomen spanningsverschillen te leveren; in het beschouwde geval slechts 0.1 mm. Onderstelt men dat de warmteafgifte aan het bad naar dezelfde gegevens mag worden berekend als daarvoor boven het sprongpunt in § 7 gevonden zijn, dan vindt men, dat zij als het geheele opper-

[1]) Naast het in § 9 aangevoerde, doen zich ook nog de hier te behandelen moeilijkheden bij de verklaring der spanningsverschijnselen door een gelijkmatig verdeelden additieven bijmengsel weerstand voor.

vlak van den draad op het gemiddelde van de temperatuur van het bad en van het sprongpunt was, per seconde ongeveer 20000 microjoule zou bedragen, terwijl in werkelijkheid slechts 14.0 microjoule of ongeveer 1400 *maal minder* afgegeven wordt.

Wij leiden er uit af, dat de temperatuursverhooging in den draad, die zich in een bad van eene temperatuur beneden het sprongpunt bevindt, enkel plaatselijk is. Zoo er ook elders eene temperatuurverhooging (schoon van minder bedrag) was, zou de draad behalve op enkele punten moeten hebben opgehouden in merkbare mate warmte aan het glas af te geven. De warmte zou dus alleen naar de uiteinden of de overgebleven geleidingspunten af kunnen vloeien. Dit zou bijv. het gevolg daarvan kunnen zijn, dat het kwik overal elders dan op de aangegeven plaatsen van het glas heeft losgelaten. Maar tegen het loslaten van den wand spreekt, dat het kwik bij het bevriezen aan het glas hecht en dat onmiddellijk boven het sprongpunt die aanhechting nog niet is opgeheven. De opvatting echter, dat de kwikdraad overal, waar de temperatuur boven het sprongpunt blijft (en waarschijnlijk dan ook dicht daarbij), warmte afgeeft en waar de temperatuur lager is, niet, wordt gesteund door de wijze waarop de weerstand beneden het sprongpunt verdwijnt (zie Tab. II en fig. 7). Immers, bepaalt men uit de verhouding van den overgebleven weerstand tot dien juist bij het sprongpunt de lengte van het deel van den draad, dat zich op de sprongtemperatuur bevindt, zoo is de Joule warmte, die dit deel van den draad moet afgeven, bij de bestaande stroomsterkte wel eenigzins overeen te brengen met die, welke bij warmteafgifte aan het glas over de lengte er van bij het aan te nemen temperatuursverschil van bad en sprongpunt te verwachten is. Eenigzins, want er blijven onopgehelderde en naar het schijnt systematische verschillen bestaan, met welke misschien ook het uiteenloopen der lijnen voor verschillende stroomsterkten in fig. 7 samenhangt.

Met de onderstelling, dat de warmteontwikkeling, die een deel van den draad tot de temperatuur van het sprongpunt brengt, van plaatselijken aard is, geven wij echter de onderstelling, dat de microrestweerstand gelijkmatig over den draad verdeeld is, prijs. Er zou, ofschoon de geheele stroombaan van zuiver kwik is, toch slechts van een *schijnbaren microrestweerstand* sprake kunnen zijn, gelijk bijv. het gevolg daarvan zou kunnen zijn, dat het kwik niet homogeen of niet vrij van mechanische spanningen is. Storingen van dezen aard zouden dan de oorzaak moeten zijn, dat de draden in hun geheel een weerstand vertoonen, terwijl toch het zuivere homogene, spanningsvrije kwik slechts een onmerkbaren microrestweerstand zou hebben.

Let men er op, dat de weerstandsvermeerdering door druk bij

lood[1]) bij lage temperaturen afneemt en bij waterstoftemperaturen reeds nagenoeg verdwenen is, zoo is het niet waarschijnlijk, dat spanningen, al kunnen zij aanleiding geven tot PELTIER-werkingen en al past hare regelmaat bij die der verschijnselen, inderdaad als oorzaak der storingen een rol spelen. Eerder zal men te denken hebben aan een gebrek aan homogeniteit van den draad, die het gevolg van verschil in kristallisatie-toestand zou kunnen zijn. Wanneer men uiterst zuiver, tot een blok gegoten, KAHLBAUMlood op de draaibank afdraait, kan men soms op het oppervlak een moiré zien, dat wijst op verschillende, met elkaar afwisselende kristallisatietoestanden, die zich elk over meer dan een centimeter uitstrekken. Op dergelijke wijze zou een draad van vast kwik uit een aaneenschakeling van in kristallisatie verschillende stukken kunnen bestaan, wier scheidingsvlakken in den regel tegelijk dwarsche doorsneden van den draad zullen zijn.

Aan het scheidingsvlak van twee kristallisatietoestanden zou ten koste van stroomenergie een plaatselijke verwarming als boven behandeld werd, kunnen optreden. Zoo zou bijv. een overgangsweerstand aan zulk een scheidingsvlak een schijnbaren microrestweerstand kunnen geven. De betrekking tusschen de drempelwaarden van stoomdichtheid en de temperatuur van het bad wijst (volgens § 8) echter veeleer op eene PELTIER-werking bij deze overgangsplaatsen. Wij zouden ons dan hebben voor te stellen dat, wanneer de stroomdichtheid de drempelwaarde aanneemt, de temperatuur bij het scheidingsvlak tusschen twee kristallisatietoestanden, zoo zij al niet genoeg is opgevoerd om aanleiding te geven tot eene thermokracht, gelijk aan het waargenomen potentiaalverschil, toch het sprongpunt bereikt, en dat bij verdere aangroeiing van de stroomdichtheid bij dit scheidingsvlak dus gewone weerstand ontstaan moet. De lengte over welke de draad gewonen weerstand aanneemt zou dan aangroeien met de overwaarde van de warmteontwikkeling boven die, welke plaatselijk de sprongtemperatuur te voorschijn roept; zij zou verder bepaald worden door de omstandigheden, waaronder de overwaarde van de ontwikkelde warmte wordt afgegeven. Er is, wanneer men de waargenomen spanningen in de verschillende gevallen vergelijkt, inderdaad het een en ander te vinden, dat als bevestiging hiervan kan worden aangehaald[2]).

Al het aangevoerde samenvattende worden wij intusschen teruggevoerd tot de opvatting, dat de spanningsverschijnselen op rekening

---

[1]) KAMERLINGH ONNES en BENGT BECKMAN. Comm. Leiden, n⁰ 132b. Nov. 1912.
[2]) Te weinig beslissend om hier afgedrukt te worden.

van *„slechte plaatsen"*, wel is waar van anderen aard dan in § 9 bedoeld, moet worden gesteld. Een overwegend bezwaar tegen die opvatting blijft de regelmaat der verschijnselen[1]). Want al vervalt bij de verklaring der plaatselijke warmteontwikkeling door verschil in kristallisatietoestanden de moeilijkheid, die bij de verklaring door de aanwezigheid van vreemde weerstanden het zich uitstrekken van de versperring over de geheele doorsnede van den draad medebrengt, het optreden van de scheidingsvlakken tusschen twee kristallisatietoestanden wordt toch door het toeval beheerscht. Men zou in allen gevallen nog om tot een verklaring op dezen grondslag te komen wel moeten aan nemen, dat er zich verscheidene PELTIER-plaatsen van de bedoelde soort in elken kwikdraad van eenige lengte bevinden en dat zij niet al te grillig verdeeld zijn.

Doch wij stapelen daarmede al weer nieuwe onbepaalde onderstellingen op die, welke wij wilden toetsen. En alleen de volledige, ook quantitatieve, uitwerking van eene bepaalde onderstelling kan beslissen over de vraag, die ons bezig houdt. Aan hare beantwoording toch knoopen zich verstrekkende gevolgtrekkingen vast. Mocht men aannemen, dat de spanningsverschijnselen bij boven de drempelwaarde van stroomdichtheid belaste suprageleidende kwikdraden geheel aan storingen te wijten zijn, zoo zou er wegens den systematischen samenhang dezer verschijnselen immers alle grond zijn om aan te nemen, dat men des te juister denkbeeld omtrent de werkelijke mate van geleidbaarheid van het suprageleidende kwik verkrijgt, naarmate men de drempelwaarde van stroomdichtheid voor een draad bij lager temperatuur bepaalt.[2]) En daar ook bij de laagste temperaturen die storingen, zij het in mindere mate, nog invloed hebben, zou de werkelijke geleidbaarheid dus nog hooger, misschien vrij wat hooger te stellen zijn dan de in § 7 gevonden waarde, die reeds $0{,}5 \cdot 10^{10}$ maal die bij de gewone temperatuur is. M. a. w. de geleidbaarheid van het suprageleidende kwik zou *praktisch oneindig* gesteld mogen worden.

§ 12. *Falen van de betrekkingen van* WIEDEMANN *en* FRANZ *en van*

[1]) Het niet geheel ontbreken van microrestweerstand wordt ook daardoor waarschijnlijk gemaakt, dat de verhoudingsgetallen voor den weerstand van de met vloeibare kwik gevulde capillair en den bevroren kwikdraad bij 4°,25 K. eenigszins gelijken tred houden met de drempelwaarden, zoodat het verschil der drempelwaarden op rekening van verschil van plaatselijke afwijkingen der doorsneden van de gemiddelde zou kunnen worden gesteld.

[2]) Er is in dezen gedachtengang geen reden om niet aan te nemen, dat het geleidingsvermogen even beneden het sprongpunt reeds die groote waarde aanneemt.

LORENZ *bij suprageleiders*. *a*. Mocht de gevolgtrekking omtrent het niet afgeven van warmte door den kwikdraad aan het glas beneden 4°.19 K waarop wij in § 11 wezen, van toepassing zijn, zoo zou men tot andere voorstellingen van het ontstaan der spanningsverschijnselen dan de in § 11 ontwikkelde komen. Heeft het kwik een merkbaren werkelijken microrestweerstand, zoo dat overal in den draad warmte ontwikkeld wordt, en hebben wij in 't geheel niet te letten op schijnbare microrestweerstanden, dan wordt de temperatuurverdeeling in het gedeelte van den draad beneden de sprongtemperatuur beheerscht door de bekende formule voor de temperatuursverhooging van een doorstroomden draad zonder uitwendige warmtegeleiding.

Houden wij ons, om den aard van de verschijnselen, die in het bedoelde geval te wachten zijn, in het licht te stellen zoo dicht mogelijk bij het bekende gewone geval en nemen wij, daar het vooral op de orde van grootte aankomt, ter vereenvoudiging aan, dat beneden het sprongpunt de verhouding van het electrisch geleidingsvermogen k tot dat voor warmte λ, gegeven wordt door dezelfde formule als boven het sprongpunt bij benadering geldt, alleen met dit verschil, dat de constante eene andere, 10^7 maal kleinere, waarde heeft, zoodat, terwijl boven het sprongpunt

$$\frac{\lambda}{k} = aT \qquad \text{met } a = 0{,}023.10^{-6} \text{ (Watt, Ohm, graad}^{-1}\text{)},$$

beneden het sprongpunt

$$\frac{\lambda}{k} = a'T \qquad \text{met } a' = a.10^{-7}.$$

Tot de lage waarde, welke wij hier aan a' op grond van de gevonden drempelwaarden toeschrijven komen wij mede ten gevolge daarvan, dat λ ook beneden het sprongpunt van dezelfde orde van grootte blijft als daarboven, zooals blijkt wanneer men met de onderstelling, dat alle warmte bij de proeven in het midden van den draad ontwikkeld wordt en alleen door de uiteinden kan afvloeien, een bovenste grens voor het warmtegeleidingsvermogen afleidt [1]).

De maximumtemperatuur T_{max} van onzen draad, waarvan de uiteinden op de temperatuur T_b zijn, wordt nu bij een potentiaalverschil in Volts E aan de uiteinden, bepaald door

[1]) Deze gevolgtrekking wordt bevestigd door voorloopige bepalingen van het warmtegeleidingsvermogen van kwik boven en beneden het sprongpunt samen met den Heer G. HOLST door mij verricht. Wij meenen daaruit af te mogen leiden, dat deze eigenschap evenmin als de door ons tevens onderzochte specifieke warmte eene opvallende verandering bij het sprongpunt ondergaat, hoe ingrijpend de beteekenis van dit punt ook voor de electrische geleiding is.

$$T_{max}^2 - T_b^2 = \frac{1}{4a'} E^2.$$

Uit deze formule blijkt onmiddellijk, dat de bekende eigenschap van goede geleiders, dat betrekkelijk kleine potentiaalverschillen wanneer uitwendige warmtegeleiding is afgesloten, er belangrijke, allicht smelting tengevolge hebbende, verwarmingen in te voorschijn roepen, in het geval van kwik in den suprageleidenden toestand nog duizendmaal grootere afmeting aanneemt.

Men vindt inderdaad, dat bij het uiterst kleine potentiaalverschil E van 0.5 microvolt, eene spanning, die nog maar weinig gaat boven die, welke bij 2°.45 K. het eerst waargenomen wordt, betrekkelijk zoo sterke verwarmingen kunnen plaatsgrijpen, dat ook bij de laagste waarden van T_b, T_{max} tot 4.°20 K. stijgt. Bij de hoogere badtemperaturen zijn natuurlijk nog geringere potentiaalverschillen voldoende om het sprongpunt te bereiken of kan men bij hetzelfde potentiaalverschil a' kleiner stellen, zoo bij 4°.18 K. bijv. $a' = a.10^{-5}$.

Met de gegeven ruwe schatting van a' en aannemende, dat de kwikdraad, waar de temperatuur er van beneden het sprongpunt gedaald is geen warmte aan het glas afgeeft [1]) kunnen wij dus ook zonder de onderstelling van verwarming door plaatselijke storingen tot eene voorspelling komen van dergelijke verschijnselen als de drempelwaarde der stroomdichtheid en de spanningsverschillen, die bij grootere stroomdichtheden optreden.

Bij stroomsterkten beneden de drempelwaarde zal overal in den draad het regime van den suprageleider zonder uitwendige warmtegeleiding heerschen, bij stroomdichtheden boven de drempelwaarde blijft dit alleen bestaan voor het deel beneden de sprongtemperatuur; voor het deel van den draad, dat boven het sprongpunt is gekomen, treedt het regime van den gewoon geleidenden draad met warmteafgifte aan het oppervlak er voor in de plaats [2]). Van het omgekeerd afleiden van de wijze, waarop van de drempelwaarde van de temperatuur afhangt, uit de waarnemingen kan echter op deze wijze

[1]) De aandacht wordt hierdoor gevestigd op het vraagstuk van de temperatuurverdeeling langs een doorstroomden draad zonder uitwendige warmtegeleiding voor verschillende wetten van afhankelijkheid van λ, k en T. Er zullen wel wetten kunnen worden opgesteld, die tengevolge zouden hebben, dat de temperatuursverhooging praktisch binnen een zeer kleine lengte van den draad de waarden van 0 tot $T_{max} - T_b$ doorloopt, en dus de verwarming door een microrestweerstand van eene verwarming tengevolge van eene plaatselijke storing niet te onderscheiden is. Wij houden ons echter voorloopig aan de meer eenvoudige onderstelling, dat de draad geen warmte aan het glas afgeeft.

[2]) Het uiteenloopen van de lijnen voor 0,4 en 0,004 amp in fig. 7 kan ook op het overgaan van het eene van twee regimes in het andere wijzen.

geen sprake zijn, daar die juist bepaald wordt door de temperatuurfunctie, welke wij, als a', willekeurig standvastig hebben gesteld, terwijl wij reeds zagen, dat er bij de thans gevolgde redeneering misschien bij verschillende temperaturen zeer uiteenloopende waarden, van $a'=10^{-5}a$ tot $a'=10^{-7}a$, aan moeten worden toegeschreven. En het is zeer de vraag of, wanneer de noodige gegevens bekend zijn om de schets met inachtneming van noot 2 van pg. 103 uit te werken, de spanningsverschijnselen wel quantitatief met de waargenomene overeen zullen stemmen. De onderstelling omtrent het wegvallen van de uitwendige warmtegeleiding, op welke de beschouwingen in deze § berusten, kan immers onjuist zijn. (Vergel. § 16 *d* van VIII).

Van groot belang zou het zijn den draad door onmiddellijke aanraking met vloeibaar helium over het geheele oppervlak sterk af te koelen. Wanneer de spanningsverschijnselen aan een werkelijken microrest-weerstand van het kwik zijn toe te schrijven zouden dan de drempelwaarden der stroomdichtheid waarschijnlijk [1]) vrijwat hooger kunnen worden opgevoerd, dan nu mogelijk was. Met kwik is dit echter veel te moeilijk. Voor het verder onderzoek kwamen dus eerst tin en lood (zie § 1), welke gemakkelijker te bewerken zijn dan vast kwik, en waarbij men de omstandigheden van uitwendige warmtegeleiding gemakkelijker beheerscht, in aanmerking [2]). Volgende mededeelingen zullen over dit onderzoek handelen.

β. Hier mogen nog een paar opmerkingen over den suprageleidenden toestand eene plaats vinden.

De in het vorige medegedeelde proeven laten wel geen twijfel, dat er zelfs van eene zich tot de orde van grootte beperkende benaderde geldigheid van de door Wiedemann en Franz en door Lorenz opgestelde betrekking beneden 4°19 K. voor kwik geen sprake is. Het falen van deze betrekking tusschen λ, k en T wijst op een verschil tusschen den suprageleidenden en den gewonen geleidenden toestand dat als een *kenmerkend verschil* van beide kan worden beschouwd.

Zoowel volgens § 11 als § 12 *a* komen wij tot een geleidbaarheid van het kwik bij uiterst lage temperaturen, die allicht 10^{10} en misschien nog meer malen grooter is dan die bij de gewone temperatuur. Nemen wij aan, dat het aantal vrije electronen per eenheid van volume bij het overgaan van den gewonen in den supragelei-

1) Minder wanneer de bijzondere omstandigheid in noot 2) pg. 103 genoemd mocht bestaan.

2) De zuiverheid van beide is misschien niet zoo hoog op te voeren als die van kwik, zoodat wel is waar storingen door een spoor additieven bijmengselweerstand in den suprageleidenden toestand niet uitgesloten schijnen.

denden toestand geen belangrijke verandering ondergaat en berekenen wij dan volgens de gewone opvattingen der electronentheorie met behulp van het geleidingsvermogen de weglengte der vrije electronen, zoo komen wij tot waarden, die vergelijkbaar zijn met de *lengten* der bij de proeven gebruikte kwikdraden, ja zelfs belangrijk grooter zijn [1]). Bij zulke groote weglengten zou er alle reden zijn om te vermoeden, dat de in § 4 aangeduide eigenaardigheden in de beweging der electronen, niet vereenigbaar met de wet van Ohm, eene rol zullen gaan spelen (die misschien eene Peltier-werking, zooals in de spanningsverschijnselen schijnt op te treden, na zou kunnen bootsen). Het is echter de vraag of de geheele in § 4 in aansluiting aan Med. n°. 119 ontwikkelde voorstelling omtrent de voortbeweging van vrije electronen door het metaal, die ook in § 10 ter sprake gebracht is, voor den suprageleidenden toestand niet door eene principieel andere vervangen moet worden, volgens welke de voortbeweging der electronen door den stroom wel over groote afstanden wordt voortgeplant, maar de afzonderlijke electronen, die aan de voortplanting deelnemen, daarbij in den regel elk telkens slechts een weg van moleculaire afmeting afleggen.

Om deze voorstelling toe te lichten, kunnen wij herinneren aan het bekende geval van de voortplanting van een stoot door een reeks van naast elkaar opgehangen, elkaar juist aanrakende, biljartballen. In het geval van een suprageleider zou het stroomen van de electriciteit hierin bestaan, dat het aan de eene zijde overspringen van een electron op een atoom van den suprageleider ten gevolge heeft, dat uit hetzelfde atoom [2]) aan de andere zijde een electron op het naastvolgende atoom overspringt, enz. tot eindelijk aan het andere uiteinde van den suprageleidenden draad even veel electronen op dezelfde wijze in de richting van den stroom worden weggeslingerd als daarin aan het eerst beschouwde uiteinde in de richting van den stroom waren ingeworpen [3]). De migratie-snelheid wordt daarbij door

[1]) De weglengte bij de gewone temperaturen stellende op 10^{-7} cm. wordt zij bij 2°.45 K nog afziende van de vermindering van het aantal vrije electronen reeds 10^2 cm. Van botsingen der electronen onderling is afgezien, daar dit microrest-weerstand verschijnselen zou geven.

[2]) Scherper uitgedrukt: op eenzelfde atoomlaag dwars op de stroombaan genomen, in een bepaalden tijd meer overspringt, dan door diezelfde laag in denzelfden tijd naar de zijde, van waar de opgenomen electronen komen, uitgezonden (of teruggeworpen) worden. Wij geven hier slechts een zoover mogelijk vereenvoudigde schets om den suprageleidenden toestand te kenschetsen.

[3]) Het aan de eene zijde opnemen door het atoom van een electron en het afgeven aan de andere zijde uit het beschouwde atoom van een ander electron, dat op het volgende atoom overspringt gaat dan gepaard met eene opschuiving der

den suprageleider zonder dat daarvoor stroomarbeid noodig is overgebracht [1]). Wordt het suprageleidend metaal door verwarming boven het sprongpunt tot een gewoon, zoo het sprongpunt niet ver overschreden wordt altijd nog sterk, geleidend metaal, dan is naar deze voorstelling de OHM'sche weerstand daaraan te wijten, dat (tusschen de atomen) de vibratoren gaan werken, die de atomen op een zoodanigen afstand van elkaar brengen, dat de electronen niet meer onmiddellijk zonder stroomarbeid van het eene atoom op het andere overspringen doch bij het doorloopen van de door de vibratoren teweeggebrachte ruimte tusschen de atomen door hen opgenomen stroomarbeid afstaan, zoodat de electriciteit bij het voortbewegen weerstand ondervindt [2]). De gegeven voorstelling van de geleiding in de suprageleiders schijnt zich dus het best te laten vereenigen

---

electronen (door of) over het oppervlak van het atoom, waarbij elk electron telkens een, (wanneer het aantal electronen aan het oppervlak van het atoom groot is, slechts klein), deel van den atoom middellijn aflegt. Het verband der electronen van twee atomen onderling en met deze verschilt waarschijnlijk niet veel van het verband tusschen de electronen van een zelfde atoom onderling en met dit atoom zelf, zoodat het overspringen van een electron van het eene atoom op het andere in den suprageleidenden toestand iets van denzelfden aard is als het opschuiven der electronen in het enkele atoom. De geleidbaarheid van den suprageleider zou dan de geleidbaarheid der tot één geheel vereenigde (verg. § 4) atomen zijn.

Wanneer de talrijke electronen in het atoom, die tot het geraamte er van behooren, bij het geschilderde proces enkel den stoot van het eene electron, dat op het atoom overspringt, overbrengen op het andere, dat er afspringt, zonder zelf deel te nemen aan de verschuiving, en de overspringende electronen de valentie electronen zijn, dan kan onze voorstelling (zij het ook langs anderen weg verkregen,) als eene toepassing van de hypothese van STARK over het voortschuiven van het vakwerk der valentie electronen langs afschuivingsvlakken der metaalkristallen op den suprageleidenden toestand beschouwd worden. Zij stelt dan de geschiktheid van het gronddenkbeeld van STARK in het licht. Doordat bij de boven gegeven voorstelling aan dit gronddenkbeeld de aan de oorspronkelijke electronentheorie ontleende voorstelling van de beweging van electronen los van het atoom, het overspringen der electronen, wordt toegevoegd, wordt het verband met de electronen- theoriën voor den gewonen geleidenden toestand, in 't bijzonder met die van LENARD gehandhaafd.

[1]) Voor zoover althans niet op microrestweerstand te letten is.

[2]) In 't midden wordt gelaten of dit door opname van electronen met migratiesnelheid en afgifte van electronen zonder migratiesnelheid geschiedt, of wel, bij veerkrachtige botsing der electronen tegen de oppervlakken der atomen, tusschen welke zij zich heen en weer bewegen, door dat energie van geordende in energie van ongeordende beweging wordt omgezet. Opgemerkt zij, dat men tot verklaring van den suprageleidenden toestand niet volstaan kan met enkel aan te nemen, dat in tegenstelling met niet veerkrachtige botsing bij gewone, alleen veerkrachtige botsing bij suprageleiding plaats vindt. Immers zooals LORENTZ geleerd heeft (vergel. REINGANUM, Heidelb. Akad. 1911, 10 p. 7) moet ook bij enkel veerkrachtige botsing

met de theorie der geleiding, die door LENARD ontwikkeld wordt.

Ten einde te beoordeelen of de voorstelling, dat de weerstand bij overigens vrij door het metaal met snelheden volgens de kinetische gastheorie [1]) bewegende electronen door vibratoren teweeggebracht wordt, geschikt is om de verandering van den weerstand met de temperatuur af te leiden, werd bij mijne in Med. N°. 119 gegeven ruwe schets van eene toepassing der quanta-theorie op de electronen-theorie der geleiding de gemiddelde weglengte der vrije electronen omgekeerd evenredig gesteld met de gemiddelde amplitude van vibratoren van PLANCK, die ze in hun beweging storen, terwijl deze gemiddelde amplitude werd berekend met de formule, die PLANCK destijds voor de gemiddelde energie der vibratoren gaf. De wijze waarop hierbij middelwaarden worden ingevoerd (vergelijk de ontwikkelingen in de theorie van WIEN, die duidelijk het gebrekkige van de mijne aantoonen) kon niet meer dan een qualitatief beeld doen verwachten. Toch werd, wat vrij opmerkelijk blijft, nauwe aansluiting aan de waarnemingen tusschen de gewone temperatuur en die van vloeibare waterstof verkregen. Over de geschiktheid van het nieuwe beeld om de waarnemingen bij de metalen boven het sprongpunt weer te geven is het moeilijker met behulp van benaderde voorstellingen te oordeelen. Overeenkomstig met de noot aan het slot van Med. N°. 119 zou de energie van de vibratoren ook de toename van het volume van het metaal van af $T = 0$ bepalen. De gemiddelde afstand der atoomoppervlakken mag dus misschien evenredig aan het kwadraat van de gemiddelde amplitude volgens PLANCK's zoo-

---

de zooeven genoemde omzetting plaats hebben, die zich als warmteontwikkeling moet openbaren.

Bij het overgaan uit den suprageleidenden toestand in den gewonen komt dan naarmate de atomen in grooteren getale afzonderlijk gaan trillen en er ruimte komt voor de beweging der electronen tusschen de atomen, weder plaats voor het mechanisme dat tot de benaderde betrekkingen van WIEDEMANN en FRANZ en van LORENZ, voert. Het overdragen der beweging van de electronen binnen het atoom aan elkaar speelt misschien een hoofdrol bij de warmtegeleiding. De continuiteit van de warmtegeleiding boven en beneden het sprongpunt zou dan te verklaren zijn uit de geringe verandering, die het geheele proces der warmteoverbrenging ondergaat, wanneer de eigenaardige verbinding der atomen, die de suprageleiding mogelijk maakt wordt opgeheven.

De verandering van den afstand tusschen de atomen speelt ook duidelijk eene rol bij de verandering van den weerstand bij het smelten.

[1]) KEESOM (zie ditzelfde Zittingsverslag) is door de toepassing van de quantentheorie op de vrije electronen in een metaal (als eenatomig gas beschouwd) tot de belangrijke uitkomst gekomen, dat bij lage temperaturen de snelheid van de vrije electronen van de temperatuur onafhankelijk wordt, en heeft dit temperatuurgebied, het „WIEN gebied" genoemd.

even genoemde formule berekend, gesteld worden. Men mag daaruit misschien verder opmaken, dat het beeld van den toestand boven het sprongpunt, tot hetwelk wij uitgaande van de voorstelling omtrent den suprageleidenden toestand kwamen, niet ongeschikt zal blijken en in allen gevalle geen grond oplevert om tegen laatstgenoemde voorstelling bezwaren te maken.

Zoowel bij de aanname, dat de weglengte onafgebroken door hetzelfde electron doorloopen wordt, als bij die, dat zij door voortplanting der beweging op plaatsvervangende electronen onderbroken wordt, doet zich echter bij de verklaring van den gewonen weerstand eene moeilijkheid voor, doordat inplaats van PLANCK's vroegere formule zijne nieuwere gekomen is. Bij de discussie van het Conseil SOLVAY[1]) Oct. 1911 werd er reeds door mij op gewezen, dat de weerstand volgens de in Med. N°. 119 ontwikkelde theorie, wanneer men de nieuwe formule invoert en verder op dezelfde wijze, dus ook met slechts éene frequentie, rekent, niet onder een zekere door de „inwendige temperatuur" (volgens $\frac{h\nu}{2} = \frac{1}{2} k\beta\nu$ en $\beta\nu = 200°$ K. voor zilver $100°$ K.) bepaalde waarde maal $\sqrt{T}$ zou kunnen dalen terwijl hij toch boven $T = 0$ (voor verscheidene metalen boven heliumtemperaturen) praktisch nul schijnt te worden. Men zal dus aan de oude formule voor het berekenen der amplitude moeten vasthouden of, liever, de nieuwe formule op grond van de meer bevredigende voorstelling, die zij in vele opzichten geeft, aanvaardende, moeten aannemen, [2]) dat de amplitude der vibratoren, die voor de bepaling van de weglengte en van den afstand tusschen de atoomoppervlakken (het deel van den weg tusschen hun oude en nieuwe plaatsen, over hetwelk de electronen bij het overspringen van het eene atoom op het andere weerstand ondervinden) [3]) in aanmerking komt, alleen bepaald blijft door dat deel van de energie der vibratoren, dat afhankelijk van de temperatuur is. Verder zou men dan om nu ook nog het nieuwe verschijnsel van het optreden van den suprageleidenden toestand te kunnen verklaren moeten aannemen, dat wanneer de waarde van de energie boven de nulpuntsenergie tot het kleine bedrag, dat met de temperatuur van het sprongpunt overeenkomt, gedaald is, de

---

[1]) La théorie du rayonnement et des quanta, Rapports et discussions de la réunion à Bruxelles sous les auspices de M. SOLVAY. Paris 1912 p. 129.

[2]) Evenals WIEN in zijne theorie doet. Sitz. Ber. Ak. d. Wiss. Berlin 1913, p. 200.

[3]) Opgemerkt zij nog, dat het niet noodig is, dat wanneer een electron met weerstand overspringt, de geheele overmaat van snelheid, die het heeft voort te planten, verloren wordt.

weerstand bij het overspringen der electronen van het eene atoom op het andere sprongsgewijze nul wordt.[1])

Bij de beschouwingen van Med. N°. 119 werd aangenomen, dat alle vibratoren in het metaal dezelfde frequentie hebben. Men behoeft dan, daar de weerstand hoofdzakelijk bepaald wordt (zie formule l.c.) door $e^{-\frac{\beta\nu}{T}}$, slechts aan te nemen, dat de suprageleidende toestand van den gewonen geleidenden toestand zich enkel daardoor onderscheidt, dat de frequentie der vibratoren bijv. viermaal grooter is, om bij het sprongpunt tot een microrestweerstand 10^4 maal kleiner dan den gewone bij dezelfde temperatuur en bij 2° K. tot een 10^8-maal kleineren microrestweerstand te komen. Maar tegen deze verklaring is aan te voeren, dat, men om de formule van Med. 119 bij de waarnemingen bij de laagste temperaturen aan te sluiten, de frequentie lager moet nemen naarmate de temperatuur daalt.[2]) Door alle frequenties, die voor de specifieke warmte in aanmerking komen, in de berekening van de vrije weglengte der electronen op te nemen is WIEN er in geslaagd deze eigenaardigheid te verklaren. De weerstand neemt volgens zijn ontwikkelingen slechts met T^2 of $T^{5/2}$ (al naar gelang van de keuze eener nevenonderstelling) af. Nu echter wordt het weer veel moeilijker de uiterst geringe waarde van den mogelijken microrestweerstand, te verklaren door het suprageleidend kwik eenvoudig als een metaal met iets gewijzigde eigenschappen te beschouwen. Er schijnt dus bij het sprongpunt iets te gebeuren [2]) waardoor de kleinere frequenties, terwijl zij voor de

[1]) De afstand van twee atoomoppervlakken zou dan bijv. gelijk aan die van twee opvolgende electronen in hetzelfde atoom (verg. noot 1 pg. 106) en het verband der electronen van twee atomen van denzelfden aard als die van de electronen in eenzelfde atoom geworden kunnen zijn (Vergelijk de beschouwingen over atoomvaste verbindingen in KAMERLINGH ONNES en KEESOM Encyclop. d. math. Wissensch. V. 10 Leiden Comm. Suppl. N°. 23 (§ 57).

[2]) Gelijk bij de discussies van het Conseil Solvay (l. c. p. 298) door mij werd opgemerkt, zou men, daar de trillingen in molecuul verband plaats grijpen, kunnen denken aan tweeërlei soort van trillingen, één van longitudinale, één van transversalen aard. Komen nu voor den electrischen weerstand boven het sprongpunt misschien slechts twee trillingen, één van de transversale en één van de longitudinale soort in aanmerking, zoodat volgens PLANCK de kleine frequentie bij de lagere temperaturen op den voorgrond treedt, en gaat deze misschien bij het sprongpunt weder in eene zeer groote frequentie over, zoodat de oorspronkelijk grootste frequentie weder de bevoorrechte wordt?

Draaiende beweging in tegengestelden zin van twee naast elkaar gelegen atomen, boven het sprongpunt met kleine frequentie mogelijk, zou bijv. door het in elkaar grijpen der atoomoppervlakten beneden het sprongpunt nog alleen met groote frequentie kunnen geschieden.

specifieke warmte hare beteekenis behouden, in den weerstand geen rol meer spelen. Het spectrum van frequenties der vibratoren, die voor den weerstand in aanmerking komen, wordt m. a. w. of wel tot een enkele hooge frequentie beperkt, of althans naar de zijde der kleine frequenties afgesneden, evenals dit volgens DEBIJE aan de zijde der groote frequenties geschiedt.[1])

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 133*d* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: „*Verdere proeven met vloeibaar helium. H. Over den galvanischen weerstand enz.*. (Vervolg). VIII. *Het sprongsgewijze verdwijnen van den gewonen weerstand van tin en de suprageleidende toestand van lood.*"

§ **13.**[2]) *Eerste waarneming van de verschijnselen a.* Na het onderzoek van den suprageleidenden toestand van het kwik overgaande tot dat van de verandering van den weerstand van verschillende andere metalen, wanneer zij tot heliumtemperaturen worden afgekoeld, meende ik, hoezeer ik wenschte andere suprageleiders te vinden, toch op grond van de ervaringen met goud en platina (zie Med. N°. 119, III en Med. N°. 120*b*, IV dezer Serie) niet, dat er veel kans was meer te zullen verkrijgen dan een systematisch overzicht van verschillende gevallen van additieven bijmengselweerstand (zie Med. VII dezer serie § 10). Reeds spoedig werden echter de in Med. VII § 1 en § 12 ter sprake gebrachte verrassende uitkomsten met tin en lood verkregen.

In de eerste plaats kwam het 3 Dec. 1912 tot het onderzoek van een draadje van zuiver tin en bleek het daarbij, dat ook dit metaal bij heliumtemperaturen in den suprageleidenden toestand overgaat.

---

[1]) Dit doet de vraag rijzen of niet de kleinere frequenties ook reeds boven het sprongpunt op een of andere wijze naarmate zij kleiner zijn minder in aanmerking komen voor het bepalen van den weerstand.

[2]) De §§, tabellen en figuren zijn doorloopend genummerd met die van Med. VII dezer serie.

Het tin was van de bijzondere zuivere soort, die door KAHLBAUM geleverd wordt. Het was in het luchtledige gesmolten en in een U-vormige glazen capillair gegoten. De capillair had aan beide einden vertakkingen van tin, waarbij de toeleidingsdraden en de meetdraden aangesloten werden. De weerstand bij de gewone temperatuur, 290° K. was 0,27 Ω.

Waargenomen werd, dat bij het kookpunt van helium nog een kleine gewone weerstand 1, 3. $10^{-4}\ \Omega$ over bleef. Bij 3° K. echter was deze verdwenen ($< 10^{-6}\ \Omega$) en toen het temperatuurgebied tusschen 4°.25 en 3° K. trapsgewijze doorloopen werd, bleek dit verdwijnen sprongsgewijs te geschieden bij 3°.78 K.

Om beter over den microrestweerstand te kunnen oordeelen werd beproefd een tindraad van grooteren weerstand te vervaardigen op de wijze, waarop het vroeger gelukt was een langen dunnen looddraad[1]) te verkrijgen. Een kern werd met een laag van het zuivere tin bekleed en cylindrisch afgedraaid. Van dezen cylinder werd met een scheermesvormigen bijtel een dunne draaispaan schroefvormig afgesneden.[2]) Deze bewerking welke te verkiezen scheen boven trekken (verg. § 14 *a*) waardoor het metaal misschien meer gewijzigd wordt, levert zonder bezwaar draden van een dwarsche doorsnede van slechts 0,01 mm².

Verscheidene der op deze wijze gesneden draden werden vervolgens tot langere draden vereenigd door ze aan elkaar te smelten, waarbij zorgvuldig vermeden moet worden, dat oxyde tusschen de te vereenigen vlakken dringt. De tindraden van welke de een, lang 1.75 M. een weerstand van 19,2 Ω, de andere lang 1.5 M. een weerstand van 6,7 Ω had, werden tusschen schroefvormige windingen van zijden draden, die de windingen van den tindraad van elkaar scheidt op glazen cylinders gewonden. Aan de naar boven gekeerde einden werden toeleidingsdraden van tin bevestigd, die door de vloeistof naar beneden geleid en aan koperdraden verbonden werden. Met deze in vloeibaar helium gedompelde weerstanden werd het sprongsgewijze verdwijnen waargenomen, toen de temperatuur tot 3°.806 K. gedaald was (bij koken onder 47 cm. kwikdruk). Bij 3°.82 K. was de weerstand bij den een nog 0,0183 Ω, bij den ander 0,00584, bij 3°.785 K. bij beiden $< 10^{-6}\ \Omega$. Ook in dit geval was dus de bovenste grens van den

---

1) KAMERLINGH ONNES en BENGT BECKMAN, Med N⁰. 132*c* Zittingsversl Dec. '12.

2) Een paar der eerst gemaakte tindraden werden niet suprageleidend; de minder geslaagde bewerking had misschien aanleiding tot additieven(bijmengsel)weerstand of, wat waarschijnlijker is, tot zeer slechten samenhang gegeven.

mogelijken microrestweerstand zeer laag; gesteld kan worden

$$\frac{w_{3^0.8\,K.}}{w_{273^0K.}} < 10^{-7}.$$

Behalve het sprongsgewijze verdwijnen van den weerstand van den draad werd ook even als bij kwikdraden waargenomen, dat er voor elke temperatuur beneden het sprongpunt een door deze temperatuur bepaalde drempelwaarde van de stroomdichtheid [1]) (in het geval van den laatstgenoemden draad was de drempelstroomsterkte 0,28 amp. bij 3°.785 K.) kon worden aangewezen, beneden welke de stroom zonder merkbaar potentiaalverval overgaat en boven welke hij gepaard gaat met spanningsverschijnselen, die (zie § 14) bij het klimmen van de overwaarde van de stroomsterkte boven hun drempelwaarde snel aangroeien. In een woord de tindraad gedraagt zich beneden die sprongtemperatuur van het tin, 3°.8 K., qualitatief geheel als een kwikdraad beneden het sprongpunt van dit metaal.

β. Lood van Kahlbaum, op dezelfde wijze als het tin tot een draad van 1.5 M. lengte en 10.8 Ω weerstand bij gewone temperatuur verwerkt, bleek bij indompelen in vloeibaar helium reeds suprageleidend te worden, zonder dat de druk waaronder het helium kookte gereduceerd behoefde te worden. Bij het verhoogen van de temperatuur zooveel als de cryostaat dit toeliet, nl. tot 4.°29 K. (de druk werd 11 cm. kwik boven 76 cm. opgevoerd) bleef het lood nog suprageleidend. De temperatuur, waarbij de gewone weerstand van het lood verdwijnt, zal wel zooals in § 15 wordt toegelicht, niet ver boven het kookpunt van helium liggen. Of dit verdwijnen evenals bij kwik en tin sprongsgewijze geschiedt zal nog moeten worden onderzocht.

Voor het temperatuurgebied beneden 14° K. waarbij lood nog een betrekkelijk grooten gewonen weerstand heeft, en boven 4.°3 K. waar hij verdwenen is, beschikken wij nog niet over een doelmatigen cryostaat. Bij de zooeven vermelde temperatuur van 4°.29 K. bleek de drempelwaarde van de stroomsterkte bij 1.3 amp. nog niet bereikt.

---

[1]) Omtrent de afhankelijkheid van de drempelwaarde van de afmetingen van den draad en van de omstandigheden onder welke de warmte wordt afgegeven is nog nader onderzoek noodig.

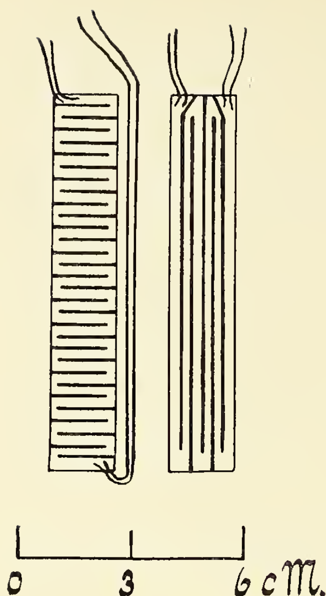


Fig. 8. Fig. 9.

γ. Behalve lood en tin werd ook tin foelie onderzocht. Het gedrag er van is in Med. VII § 9 niet juist weergegeven, wij komen er hier daarom ook op terug. Onderzocht werd een op spiegelglas uitgebreid laagje, waarin inkervingen waren gemaakt, op de wijze die fig. 8 aangeeft. In helium kokende onder atmosferischen druk, bleek het den gewonen weerstand (2.3 Ω bij 290° K.) verloren te hebben. Bij 4°.29 K. werd voor de drempelwaarde van de stroomsterkte 0.12 amp. gevonden; er werd toen waargenomen een spanning van 1.3 10^{-6} volt, bij 0,30 amp. 19,8. 10^{-6} volt en bij 0.363 amp. 34,6.10^{-6} volt.

Het is wel opmerkelijk, dat tinfoelie gemakkelijker suprageleidend wordt dan tin en kwik op zich zelf. Misschien heeft het weeke tinamalgaam, schoon eene vaste oplossing, deze eigenschap. Dit behoeft dan slechts een aaneengesloten geheel te vormen om een weerstandsloozen stroomweg naast dien door vrij kwik (verg. § 9) of, tin dat zich in de tinfoelie mocht bevinden, open te laten.

§ 14. *Nader onderzoek van tin.* Het nader onderzoek van tin en lood vormt nog volstrekt geen afgesloten geheel. Verschillende der beoogde metingen mislukten, zoodat de verkregen resultaten nog zeer op zich zelf staan. De mededeeling er van schijnt mij echter in aansluiting aan die omtrent kwik wel reeds gewenscht.

a. Bewerking van tin. In de vorige § werd reeds vermeld dat het verwerken van het tin tot een draaispaan aan het sprongsgewijze verdwijnen van den weerstand geen afbreuk had gedaan. Van meer belang nog is dat uitwalsen van den draad tot een dikte van 0,01 mm. evenmin afbreuk deed aan het suprageleidend worden, zoodat men mag vertrouwen, dat zeer dun weerstandsloos tinblad [2]) kan worden vervaardigd.

Opmerking verdient, dat bij het bewerken van tin verwarming vermeden moet worden. De bij het trekken van metaaldraden door de samendrukking en uitrekking ontstaande toename van hardheid,

---

[1]) Kamerlingh Onnes en Clay, Med. N°. 107 c.

[2]) De weerstand van tinblad uit den handel, op een glaasje geplakt en met inkervingen als fig. 9 voorzien, bleek niet nul te worden.

die gepaard gaat met grooteren weerstand en vermindering van den temperatuurscoëfficient, wordt bij goud en platina bijv. door verhitten weer opgeheven. Bij tin daarentegen is verwarmen schadelijk, het doet den weerstand toenemen[1]), buitendien heeft het tengevolge dat dunne draden bij voorkeur hoekige vormen aannemen[2]). De door ons gebruikte draden werden na het bewerken dan ook niet verwarmd; zij bleven bij het buigen regelmatige rondingen vertoonen.

β. *Spanningsverschijnselen in den suprageleidenden toestand.* Over de bovenste grens van den mogelijken microrestweerstand en over de potentiaalverschillen boven de drempelwaarde van de stroomdichtheid even beneden het sprongpunt laten de volgende waarnemingen oordeelen. Zij werden verricht met eene vertakking van tindraad geheel zooals die, welke bij de proeven met kwik van Tabel IV en V in Med. VII van deze serie, § 6 en 7, had gediend; de weerstand bestond uit een hoofddraad W_c van 4 M. lengte en gemiddeld 0.0097 mm²

---

[1]) Volgens TAMMANN en zijn school worden bij het draadtrekken de kristallen verbrokkeld en gericht op eene wijze, die den weerstand in de bedoelde gevallen doet toenemen. Door het verwarmen worden dan weder grootere kristallen gevormd en herneemt de weerstand zijn geringere waarde. Op de eigenschap, dat de additieve weerstand bij het verder uittrekken van platina en gouddraden ook na uitgloeien steeds grooter wordt gevonden, is bij het onderzoek van KAMERLINGH ONNES en CLAY Med. n⁰. 99*b* § 4 (Juni 1907) gewezen. Wij hebben dit aan het opnemen van bijmengselen bij het trekken toegeschreven. Bij goud is het onderzoek op zoo geringe bijmengselen als waarop het hier aankomt, mogelijk. In gouddraden met zorg door HERAEUS (Med. n⁰. 99*c* § 2, Juni 1907) onder herhaald behandelen met zuren getrokken, werden grootere gehalten aan bijmengselen gevonden naar mate de weerstand bij het afkoelen tot waterstoftemperaturen minder daalde. Intusschen blijft daarnaast een eigen invloed van het trekken mogelijk. Geheel in onzen gedachtengang heeft HENNING (Ann. d. Phys. 1913) het verschil der bij zijne platinathermometers gevonden temperatuurscoëfficienten met die bij de onze aan meer bijmengselen in de onze toegeschreven. Het verschil wordt nog grooter wanneer men er op let (wat bij de toepassing op de thermometrie van belang is), dat onze draad (0.1 mm.) niet zoo ver uitgetrokken was als die van HENNING (0.05 mm.). Gelijk boven werd vermeld en wij ook, bijv. bij vergelijking der draden Pt_l (0,1 mm.) en Pt_d (0,05 mm.) bevestigd vonden, dalen dunnere draden minder in weerstand, waarmede wij l.c. ook verklaarden dat HOLBORN's dikke draden (0,2 mm.) een grootere daling dan de onze vertoonden. Onze draden zijn indertijd van het allerzuiverste platina van HERAEUS door HERAEUS met de uiterste zorg getrokken. Later door HERAEUS verkregen platina kan natuurlijk nog weder zuiverder zijn geweest. Doch ook in het procédé van trekken kan verbetering zijn gekomen.

[2]) Op de breuk vertoonen de tindraden betrekkelijk groote kristallen. Zie ook § 15 noot 1.

doorsnede [1]) met twee schildwachtdraden W_{SA} en W_{SB} [2]) van 0.8 M. lengte en ongeveer 0.02 mm² doorsnede, alles gewonden op een glazen buis en met zijde geisoleerd. Gevonden werd (Februari 1913) [3])

TABEL VIII.

Weerstand van een blanken tindraad bij en iets beneden 3°,8 K. doorsnede = 0.0097 mm² voor w_C

T	w_{SA}	w_{SB}	w_C
	Stroomdichtheid 0.61 amp./mm² in C.		
3°.85 K.	6.84 . 10⁻³ Ω	6.50 . 10⁻³ Ω	69.6 . 10⁻³ Ω
.82	5.50	0.90	34.9
.79	2.82	0.03	1.23
.785	1.5	0	0
.78	0.7	0	0
.75	0.15	0	0
.74	0.02	0	0
.72	0	0	0
	Stroomdichtheid in C 154 amp./mm² (en grooter?)		
1°.6	0	0	0

Bij een klosje met 252 windingen van met piceïn geisoleerd tindraad (zie § 16), van 0.014 mm² doorsnede (met stukken van 0,02,

[1]) Waar bij dit onderzoek over doorsnede gesproken wordt is deze afgeleid uit de lengte van den draad en den weerstand bij gewone temperatuur; er werd alleen nagegaan of dit nagenoeg overeen kwam met de langs verschillende wegen bepaalde afmetingen. Er kan dus alleen sprake zijn van een ruw gemiddelde.

[2]) De bedoeling der schildwachtdraden was dezelfde als in VII § 6. Er was nl. gerekend op het doorzenden van veel sterkere stroomen dan tot welke het kwam, en dan was weder zekerheid noodig, dat niet JOULE warmte van elders tot den draad doordrong.

[3]) In een van de schildwachtsdraden W_{SA} is klaarblijkelijk een dunnere plaats die plaatselijk tot veel grootere stroomdichtheid dan de gemiddelde aanleiding geeft. Hetzelfde geval doet zich hier waarschijnlijk voor als bij de proeven met kwik in Tabel IV, hier echter hebben wij in het verdwijnen van den weerstand bij verdere daling van de temperatuur een gegeven, dat het onwaarschijnlijk maakt, dat de tindraad door een vreemden weerstand onderbroken zou zijn.

0,012 en 0,03) en 79 Ω weerstand bij gewone temperatuur 290° K. werd bij drie verschillende stroomsterkten evenals in § 8 met kwik geschied was, het verdwijnen van den weerstand gevolgd. Gevonden werd

TABEL IX.

Verdwijnen bij verschillende stroomsterkten van den weerstand van een tindraad met verminderde warmteafgifte.

T	0.004 amp.	0.04 amp.	0.4 amp.	0.6 amp.	1.0 amp.
3°.82 K.	0.0533 Ω	0.0535 Ω	0.0536 Ω		
.805	500	534	536		
.79	488	533			
.785	425				
.78	162	508			
.765	0.00137				
.75	0.00005	0.0039			
.74	1	14	0.0532		
.72	0.000000	0.00025			
.70					
.68		0.000012			
.66		0.000000	0.0050		
.64					
.54			38		
.42			22		
.28			10		
.12^{5}			0.0002		
2.69			0.000012		
.35			0.000000		
1.6				0.000000	groot

Deze tabel geeft in hoofdtrekken hetzelfde als fig. 6 en 7 van § 8. Het verdwijnen van den weerstand strekt zich over een veel grooter gebied van temperatuur uit dan bij den kwikdraad, waarschijnlijk omdat de warmteafgifte door het opwinden van den met piceïn omhulden draad belangrijk verminderd is; dit is waarschijnlijk ook de

reden, dat bij de laagste temperatuur de stroomsterkte niet hooger dan 0.8 amp. kan worden opgevoerd en de drempelwaarde van de stroomdichtheid dus slechts tot 56 amp./mm² stijgt.

γ. Proeven omtrent den invloed van de aanraking van een metaal dat suprageleidend kan worden met een gewonen geleider op de suprageleidende eigenschappen van het eerste, werden ten vervolge van die in § 10 met tin op tweeërlei wijze verricht, de eene maal met een vertinde nieuwzilverbuis, waarop door de tinlaag heen een schroefdraad werd gesneden, de tweede maal met een constantaandraad, die vertind werd. Bij de eerste proef verdween de weerstand niet, bij de tweede, welke in § 10 reeds vermeld werd, wel; waaruit is op te maken, dat de samenhang in de tinlaag in het eerste geval niet voldoende is geweest. Bij de tweede proef was echter de drempelwaarde ook zeer laag, zelfs bij de laagste temperatuur 1.°6 K. bleef zij voor den blank in vloeibaar helium gedompelden draad beneden 0.095 amp. Het eenvoudigste is aan te nemen, dat het tinlaagje gewoon supra-geleidend wordt, doch de doorsnede ervan, volgens den weerstand 0,0125 mm², volgens metingen tot 0,1 mm. hier en daar zeer gering is geweest. Aan gebrek van aanraking tusschen tin en constantaan, zooals bij de proef met kwik tusschen staal en kwik gevreesd kon worden, behoefde hier niet gedacht te worden.

TABEL X.
Potentiaalverschillen bij een doorstroomden looddraad
$l = 6$ M., doorsnede $= 0.014$ mm².

T	Stroomdichtheid in amp/mm²	Potentiaal verschil in microvolts
1°.7 K.	560	0.0
	645	0.2
	675	3.5
	695	5
	710	6
	720	10
	750	19
	791	± 40
	> 790	zeer groot

§ 15. *Nader onderzoek van lood.* Hier zijn in de eerste plaats te vermelden een paar proeven over het opwarmen van een draad, die zich op eene temperatuur beneden het verdwijningspunt bevindt, proeven die overeenkomen met die van Tabel VI voor kwik. De loodweerstanden waren geheel ingericht als de tinweerstanden, die in § 14 beschreven werden, de blanke draden waren tusschen zijden draden op glas gewonden; met een draadje van 0,025 mm²

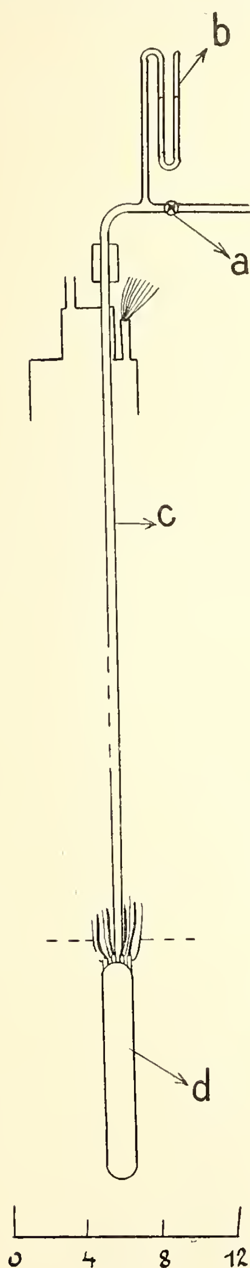


Fig. 10.

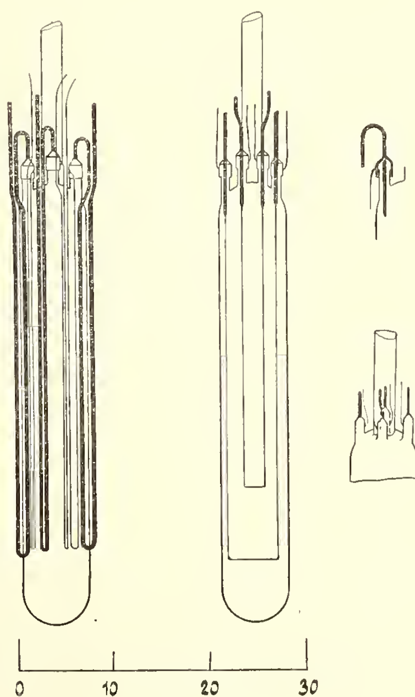


Fig. 11.

doorsnede (10.8 Ω weerstand bij gewone temperatuur), bevattende 6 smeltplaatsen (het aaneensmelten geschiedt met een miniatuur waterstofvlam) werd nagegaan, dat smeltplaatsen aan de proeven geen afbreuk doen. Gevonden werd (Febr. 1913) met een der draden (92 Ω bij gewone temperatuur) (de waarnemingen werden bevestigd door latere herhaling). Tabel X.

Een dergelijke proef met het zooeven genomen draadje met zes smeltplaatsen gaf bij minder lage temperatuur

TABEL XI.

Drempelwaarde van stroomdichtheid bij een blanken looddraad doorsnede 0.025 mm^2

T	Drempelwaarde in amp/mm^2
4°.25 K.	> 420
	< 940

Bij de stroomdichtheid 940 werd het draadje beschadigd (calefactie?) en bij eene tweede herhaling bleek het afgebroken.

Omstandigheden van warmteafgifte vergelijkbaar met die bij het tinklosje van § 14 heerschten bij een klosje van looddraad (zie § 16) van 1000 windingen (weerstand bij de gewone temperatuur, 290° K, 773 Ω) geisoleerd door zijde doortrokken met vloeibaar helium. Gevonden werd

TABEL XII.

Potentiaalverschillen bij een doorstroomden looddraad met verminderde warmte-afgifte $l = 55{,}5$ M. doorsnede $= 0.014$ mm^2

T	Stroomdichtheid in amp/mm^2	Potentiaal verschil in microvolts
4°.25 K.	33	0.03
	36	0.65
	38	1.75
	40.2	7.35
	41.3	22.0
1°.7	60	3.7

Men kan op grond hiervan misschien schatten, dat de boven gegeven benedengrens van de drempelwaarde bij 4°25 K niet veel meer kan worden verhoogd, verder dat het sprongpunt van lood bij 6° K. ongeveer ligt.

Verder werden nog metingen verricht met in het vacuum uitgespannen looddraden, waarvan de bedoeling volgens § 12 duidelijk is. De toestelletjes, die hierbij dienden, bestaan (zie fig. 10 en fig. 11 p. 116, aanzicht en schematische voorstelling van *d* en detailfiguren) uit een in het vloeibaar helium gedompeld glazen reservoir, dat gedragen wordt door een lange nauwe in het deksel van den cryostaat bevestigde glazen buis *c*. Het reservoir *d* kan door de buis *c* luchtledig gepompt worden (de kraan *a* geeft gelegenheid het vervolgens te verbinden aan een in vloeibare lucht gedompelde buis gevuld met kool); door den verklikker *b* wordt gecontroleerd, dat het toestelletje niet bij het afkoelen lek gesprongen is.

In het afgebeelde toestelletje zijn twee looddraden uitgespannen (zie schematische figuur); met een er van gelukte het slechts de metingen te verrichten. Aan de bovenzijde van het reservoir zijn (zie detailfiguren) om de looddraadjes op te nemen vier korte buisjes geblazen, op welke na platineeren en verkoperen dopjes met tin gesoldeerd worden, in welke de dikkere boveneinden der draden met Wood-metaal gesoldeerd worden [1]).

Aan de draden die uit de dopjes treden zijn uitgewalste looddraden bevestigd, die langs het reservoir en met zijde van elkander geisoleerd naar beneden en vervolgens weer naar boven loopen door het vloeibare helium.

Gevonden werd met een deel van den draad van Tabel XI:

TABEL XIII.

Drempelwaarde van stroomdichtheid bij een looddraad in vacuo; doorsnede $^1/_{70}$ mm²

T	Stroomdichtheid in amp/mm²
4°.25 K.	> 270

[1]) Het in de dopjes soldeeren van tindraden met behulp van Wood-metaal is niet mogelijk, bij aanraking met het tin dringt het gesmolten Wood-metaal zich naar het schijnt capillair tusschen de tinkristallen, waardoor de draad bros wordt en in tweeën valt. De tindraden moesten dus met de vertinde dopjes samengesmolten worden, wat mogelijk is, door dat zij evenals de looddraden van aangesmolten dikkere eindstukken voorzien zijn.

De proef is niet volledig omdat de drempelwaarde niet bereikt werd. Er werden ook dergelijke toestelletjes vervaardigd, waarin tindraden uitgespannen waren. De metingen met tin in vacuo slaagden echter nog niet.

§ 16. *Opmerkingen naar aanleiding der proeven met tin en lood.*

α. De ervaring met tin en lood maakt het waarschijnlijk, dat alle metalen, of althans eene klasse er van, wanneer zij maar zuiver genoeg verkregen kunnen worden, bij voldoende afkoeling in den suprageleidenden toestand overgaan. Misschien geschiedt dit bij alle ook sprongsgewijs. Maar de additieve bijmengselweerstand, die reeds bij sporen van bijmengselen op kan treden, zal in 't algemeen het opsporen dezer verschijnselen moeilijk maken.

β. Tal van proeven met weerstandslooze geleiders, waarvan men zich terstond verscheidene voor den geest zal brengen, kunnen, nu wij over de gemakkelijk te bewerken suprageleiders tin en lood beschikken met uitzicht op goed gevolg ondernomen worden [1]).

Zoo is het vervaardigen van weerstandvrije draadklosjes, die een zeer groot aantal windingen binnen een klein bestek bergen, uit het gebied der theoretische mogelijkheden in dat der praktische overgebracht. Op nieuwe moeilijkheden stuit men wanneer men niet alleen een weerstandvrije klos wil hebben, doch deze als magneetklos zwaar met stroom wil belasten [2]).

Met het verkennen dezer moeilijkheden [3]) heb ik mij reeds eenigen tijd bezig gehouden.

Het was dan ook in de eerste plaats met het oog hierop, dat de twee klossen van welke in § 14 en § 15 reeds sprake was, gewonden werden. De eerste van tindraad, geisoleerd met piceïn bevat op 1 cm. lengte in een laag van 7 mm. dikte 300 windingen van $^1/_{70}$ mm². doorsnede (de weerstand bij gewone temperatuur was 79 Ω). Terwijl door den niet opgewonden draad in vloeibaar helium gedom-

[1]) Reeds bij de eerste mededeeling over het verdwijnen van den weerstand van kwik werd aangeduid dat zich hier een nieuw veld van proefneming opende. Dat kwik bij gewone temperatuur vloeibaar is, was echter een overwegend bezwaar om het te betreden.

[2]) Een dergelijk klosje zou men wenschen te plaatsen in het interferrum van een zeer grooten electromagneet van WEISS op dezelfde wijze als de door hem overwogen hulpklossen, teneinde het te verkrijgen veld nog verder te verhoogen. Het veld, dat het klosje toevoegt, zou dan grooter moeten zijn dan wat door vergrooting van het interferrum om plaats te maken voor de afkoelingsinrichtingen mocht zijn op te offeren.

[3]) Op eene mogelijke moeilijkheid werd reeds gewezen in noot 2 § 4.

peld een stroom van 8 amp. kon worden gezonden, zonder dat de drempelwaarde van stroomdichtheid bereikt werd (zie § 14) kwam de klos reeds met 1.0 amp. op zijn drempelwaarde. Het aantal ampère windingen per cm^2. bedroeg dan circa 400. De tweede klos werd van looddraad van $^1/_{70}$ mm. doorsnede gewonden en bevatte op een lengte van 1 cm. 1000 windingen in een laag van 1 cm. dikte. De weerstand bij de gewone temperatuur was 773 Ω. De isolatie der windingen van eenzelfde laag was hier verkregen door zijden draadjes, tusschen de verschillende lagen was een dun zijden weefsel gelegd. Ik stelde mij voor dat het vloeibare helium langs dit weefsel overal in de klos doordringende een gemakkelijke warmteafgifte zou bewerken, terwijl het niet zeker was (vergelijk de opmerkingen over kwik in glas in Med. VII dezer serie) dat het piceïn overal aan den tindraad bleef hechten. Door de klos kon een stroom van 0.8 amp. (zie § 15) gezonden worden, zonder dat nog de drempelwaarde bereikt was. Het aantal ampère windingen per cm. was dan ongeveer 800. Waren de storende spanningsverschijnselen niet grooter geweest dan bij den korteren over het geheele oppervlak door vloeibaar helium omspoelden draad van dezelfde doorsnede, en komt de in noot 2 van § 4 genoemde moeilijkheid niet in aanmerking dan zou het mogelijk geweest zijn de klos te belasten tot 9000 ampèrewindingen per cm^2. Mochten dus de spanningsverschijnselen, die dit bij de vermelde proef verijdelden, overeenkomstig de beschouwingen van Med. N°. VII dezer Serie in 't bijzonder van § 11 aan de aanwezigheid van „slechte plaatsen" in den draad zijn toe te schrijven, en mocht men derhalve ook vertrouwen, dat het gelukken zal deze te elimineeren (bijv. door den draad te fractioneeren), mocht verder het eigen magneetveld niet storen, (noot 2 § 4), dan kan dit miniatuurklosje misschien het prototype zijn van magneetklossen zonder ijzer, met behulp waarvan in de toekomst veel sterkere magneetvelden dan de thans in het interferrum der sterkste electromagneten bereikte, verwezenlijkt zullen worden [1]).

---

[1]) Door J. PERRIN (Soc. d. phys. 19 Avril 1907) is het denkbeeld uitgesproken een veld van 100000 gauss over eene vrij groote uitgestrektheid te verwezenlijken met behulp van klossen zonder ijzer, die afgekoeld worden in vloeibare lucht. Ch. FABRY (Journ. d. Phys Févr. 1910) heeft dit denkbeeld uitgewerkt. Hij vindt, dat het verbruik aan arbeid door zulk een klos in Watts voorgesteld wordt door de formule

$$W = \varrho \eta a H^2 K^{-2}$$

waar a een lengte (in centimeters) is, die de grootte van de klos bepaalt, voor een cylindrische de straal van de holte, ν de verhouding van het metaaloppervlak in eene doorsnede door de klos loodrecht op de windingen tot het oppervlak van deze doorsnede, K een zuiver numerische coefficient, die afhangt van den vorm

γ. Van niet minder belang zou de zekerheid, dat de waargenomen spanningsverschijnselen door dergelijke storingen in de draden veroorzaakt worden, zijn voor een andere bijzonder uitlokkende groep van proeven. Reeds terstond toen de suprageleiding van kwik

---

van de klos en die bij cylindrische klossen met draad van gelijke doorsnede niet veel van 0,18 verschilt, ρ de specifieke weerstand van het metaal der windingen in Ohms centimeter, H het magnetisch veld in gauss.

Om het beoogde veld van 100000 gauss te verkrijgen in een klos met eene holte van 1 cm. straal zou met koper als metaal en bij afkoeling door vloeibare lucht 100 Kilowatt noodig zijn, stellende K op 0,20 en ν op 1,5 (welk laatste getal allicht 6 maal grooter zou moeten zijn). De electrische arbeidslevering zou zooals FABRY opmerkt geen wezenlijk bezwaar opleveren, maar wel zou dit ontstaan door dat de JOULE-warmteontwikkeling in het kleine volume van de klos tot het bedrag van 25 kilogramcalorien per seconde zou plaats grijpen en om door verdamping van vloeibare lucht te worden afgevoerd ongeveer 0.4 liter per seconde, zegge ongeveer 1500 liter vloeibare lucht per uur zou eischen.

Aan het bezwaar van FABRY kunnen wij toevoegen, dat het bereiden van 1 liter vloeibare lucht per uur thans op niet veel minder dan $^1/_2$ KW kan worden gesteld. Naar dien maatstaf zou dus ongeveer 7 maal meer arbeid voor de afkoeling dan voor den stroomarbeid noodig zijn.

Verder zullen de door a bepaalde afmetingen, zooals FABRY ook reeds in het licht stelt, om den warmteafvoer mogelijk te maken, belangrijk grooter moeten worden gesteld, waarmede dan tegelijk het verbruik van vloeibaar gas nog weder toeneemt. De kosten van de uitvoering van het plan van PERRIN blijven ook bij afkoeling met vloeibare lucht met die van een pan'serschip te vergelijken.

Rekent men op dezelfde wijze de afkoeling met vloeibare waterstof voor zilver uit, en neemt men aan dat de weerstand van zilver (volgens KAMERLINGH ONNES en CLAY) bij het kookpunt van waterstof 0,009 van die bij de gewone temperatuur is, zoo komt men wel tot een gunstiger grondgetal nl. dat bij $a = 1$ cm. benoodigd is ongeveer 700 liter vloeibare waterstof per uur, maar de verhouding van afkoelingsarbeid en electrischen arbeid wordt, de bereiding van een liter vloeibare waterstof op $1^1/_2$ KW stellende, nog ongunstiger Ook het voor waterstof gekregen grondgetal zal, zooals zooeven gezegd, belangrijk vergroot moeten worden Daarbij komt dat ofschoon eene installatie, die zooveel vloeibare waterstof levert als voor de afkoeling noodig blijkt, naar het model der Leidsche te verwezenlijken zou zijn, zij toch van buitensporige grootte zou zijn. Waar in allen geval met vloeibare waterstof geen belangrijk voordeel kan worden verkregen, brengt de toepassing der afkoeling met vloeibaar gas bij gewone geleiders misschien meer bezwaar mede dan eene verdere vergrooting der afmetingen van de klos om bij de gewone temperatuur de afkoeling met stroomend water, zooals WEISS heeft ingevoerd, te kunnen bewerken, terwijl het laatste toch ook voor het gebruik maken van het veld voordeelen heeft.

De beschikking over de suprageleiders tin en lood geeft echter aan de verwezenlijking van het denkbeeld van PERRIN om zeer sterke magneetvelden met behulp van klossen zonder ijzer te verkrijgen een principieel nieuw uitgangspunt. Bij suprageleiders immers behoeft er geen JOULE warmte (of althans slechts eene 10^{10} maal kleinere dan bij gewone geleiders) afgevoerd te worden en vervallen dus bij stroomsterkten beneden de drempelwaarde de zoo even uiteengezette bezwaren. Zijn de in den tekst genoemde voorwaarden te vervullen dan zou zelfs een klos van ruim 25 cm. diameter van looddraad als die in § 15 geconstrueerd in helium gedompeld

was vastgesteld drong naar aanleiding van de groote waarde, die volgens de electronen theorie der metalen aan de vrije weglengte [1]) der electronen kan worden toegeschreven (verg. § 12β), zich de vraag aan mij op of electronen die zich bewegen met snelheden, waarbij zij bij de gewone temperatuur niet, of niet zonder verandering van richting door een plaatje (een LENARD's venster van vast kwik bijv.) heen kunnen dringen [2]) dit beter zouden doen wanneer dit plaatje supra-geleidend was. Nu suprageleidende plaatjes van tin en lood gemaakt kunnen worden, zijn de proeven, die op die vraag betrekking hebben, uitvoerbaar geworden en het plan om deze te ondernemen heeft een veel belovenden vorm aangenomen sinds mij het voorrecht verzekerd is dit onderzoek samen met mijn hooggeachten vriend LENARD te mogen verrichten. Zijn de spanningsverschijnselen het gevolg van plaatselijke storingen, dan is te verwachten, dat zij voor proeven met plaatjes bij juiste keuze van de te onderzoeken plekken, van weinig beteekenis zijn. Mochten de spanningsverschijnselen, echter gelijk in § 4 aangeduid werd, dat men zich voorstellen kan, met eigenaardigheden in de beweging der electronen samenhangen, dan zouden zij van ingrijpende beteekenis voor verschijnselen als de hier in 't oog gevatte zijn.

d. De overeenstemming der bij tin en lood waargenomen spanningsverschijnselen met die bij kwik valt in het oog. Wat tin betreft werd er reeds in § 13*a* op gewezen en het nader onderzoek heeft het daar aangevoerde bevestigd en ook tot lood uitgebreid. Al de beschouwingen omtrent de spanningsverschijnselen bij kwik kunnen dus onmiddellijk op die bij tin en lood worden over gebracht. Omgekeerd kunnen de laatste dienen om een beter oordeel omtrent twijfelachtige punten bij kwik te verkrijgen.

Met de blanke tindraden werden bij 4°.25 K. metingen verricht, die de mate van afgifte van warmte aan het vloeibare helium boven het sprongpunt doen kennen. Of zij evenredig aan het oppervlak van den draad is, gelijk te verwachten is, wanneer in hoofdzaak de warmte aan de vloeistof wordt afgegeven, kon nog niet worden vastgesteld. Bij het uitgewalste tindraadje, waarbij de verschillende

---

het veld van 100000 gauss kunnen leveren zonder dat in die klos merkbare warmte ontwikkeld werd. Zoo iets zou te Leiden bij ondersteuning van het werk met een betrekkelijk bescheiden bedrag wel verwezenlijkt kunnen worden. Voorshands moge deze opmerking er toe dienen de vraag der intensieve magneetvelden, die voor verschillende onderzoekingen onmisbaar worden, in nieuwen vorm te stellen.

[1]) Vergel. noot 26 p. 3. Leiden Commun. N⁰. 119. Zittingsversl. Febr. 1911.

[2]) Of hier hetzelfde electron in en uittreedt of wel de beweging van het een naar het onder wordt voortgeplant (zie § 12β), doet tot de experimenteele vraag niet af.

metingen slaagden, was zij zeer groot, hetgeen daarmede in overeenstemming is,dat hier de verhouding tusschen het warmte afvoerend oppervlak en de ontwikkelde warmte zeer gunstig is. Zij werd op 0,5 Watt per 1° temperatuurverschil geschat. Toch bracht bij 1°.6 K, 1.4 microwatt een plaatselijke temperatuursverhooging tot het sprongpunt te weeg. Als in § 11 leiden wij er uit af, dat de geheele warmteontwikkeling plaatselijk is. De onderstelling, dat op deze wijze het bestaan van „slechte plaatsen" blijkt (zie §11), wordt daardoor gesteund, dat door een dergelijk draadje bij het kookpunt van helium, dus boven het sprongpunt, een stroom van 9 Amp. gezonden kon worden, en daarbij alle Joule-warmte nog door het vloeibare helium werd opgenomen, terwijl bij eene stroomsterkte, die slechts weinig grooter was, de draad bezweek (vermoedelijk door het vormen om den draad van een dampbelletje in het helium, waardoor op die plaats calefactie in den draad optrad).

De verschillende drempelwaarden voor den blanken looddraad en het loodklosje § 15, en voor den blanken tindraad en het tinklosje § 14 kunnen als toelichting van den invloed van meer of minder gemakkelijke warmteafgifte dienen. De verschijnselen bij het verdwijnen van den weerstand bij den blanken tindraad met schildwachtsdraden maken de onderstelling, welke in § 12 verder nagegaan werd, dat nl. het kwik beneden het sprongpunt van het glas loslaat of althans ook bij temperatuurverschil daaraan geen warmte afgeeft, weinig waarschijnlijk. De overeenkomst van het verdwijnen van den weerstand bij den tindraad met schildwachtdraden en bij de kwikdraden wordt het eenvoudigst verklaard door bij beide plaatselijke temperatuursverhooging aan te nemen, terwijl beneden het sprongpunt bij beide wel dezelfde gelegenheid tot warmteafgifte blijft bestaan, doch deze bij gebrek aan temperatuursverhooging niet tot stand komt.

Zoo zouden dus ook hier al weder enkel de in § 11 behandelde „slechte plaatsen" (verg. echter § 12 *a* pg. 130 noot 1) als verklaring blijven. Te denken geeft echter, dat bij het klosje van looddraad bij 1°.6 K als drempelwaarde 56 amp/mm² gevonden werd, terwijl bij lood in vacuo 270 amp/mm² bij 4°.26 K werd bereikt zonder spoor van spanningsverschijnselen.

Ten slotte zij er nog op gewezen dat de drempelwaarden van stroomdichtheid ver beneden het sprongpunt bij de draden van de drie metalen betrekkelijk weinig verschillen. Gevonden werd namelijk voor de door de drempelwaarde bepaalde bovenste grenswaarde van den mogelijken microrest-weerstand in verhouding tot die bij de gewone temperatuur

$$\text{bij kwik} \quad \frac{w_{2^0.45\,K}}{w_{273^0\,K}} < 2.10^{-10}$$

$$\text{tin} \quad \frac{w_{1^0.8\,K}}{w_{273^0\,K}} < 6.10^{-10}$$

$$\text{lood} \quad \frac{w_{1^0.8\,K}}{w_{273^0\,K}} < 0.5\;10^{-10}$$

Bij zooveel overeenstemming en bij het regelmatig karakter van alle spanningsverschijnselen blijft het de vraag of in deze niet naast storingen van de soort, die ter verklaring werden aangevoerd, nog eigenaardigheden in de beweging der electronen verscholen zijn, die dan misschien reeds bij de onder γ genoemde proeven duidelijker aan het licht zullen treden.

Aan het einde mijner mededeelingen over deze serie H van proefnemingen met vloeibaar helium gekomen, betuig ik gaarne mijn dank aan den Heer G. Holst, assistent bij het natuurkundig laboratorium voor de toewijding met welke hij mij daarbij heeft ter zijde gestaan en aan de Heeren G. J. Flim, bedrijfschef van het cryogeen laboratorium en O. Kesselring, glasblazer bij het natuurkundig laboratorium voor hun belangrijke hulp bij het inrichten der proeven en het vervaardigen der toestellen.

Physiologie. — De Heer Pekelharing biedt een mededeeling aan van Dr. N. Waterman: „*Verdere onderzoekingen omtrent de inwendige Secretie van het Pankreas*".

(Zal in het volgende Zittingsverslag worden opgenomen.)

Voor de boekerij der Akademie wordt ten geschenke aangeboden:

1°. door den Heer Ernst Cohen een exemplaar van Deel II der „*Tables annuelles internationales de constantes et données numériques.*"

2°. door den Heer G. A. F. Molengraaff een exemplaar van Heft 12, Band I, Abt. 3 van het „*Handbuch der regionalen Geologie,* herausgegeben von Prof. Dr. G. Steinmann und Prof. Dr. O. Wilckens," bevattende het artikel „Niederlande" van Prof. Dr. G. A. F. Molengraaff en Dr. W. A. J. M. van Waterschoot van der Gracht.

De vergadering wordt gesloten.

ERRATA.

Zittingsverslag van 22 Februari 1913.

p. 1296 Tabel II regel 7 van boven staat 9.0027 lees 0.0087
p. 1300 „ 19 „ „ achter temperatuursverhooging te lezen: van *C*.
„ 6 van onder staat 0.018 lees 0.056
„ 5 „ „ „ 0.00043 „ 0.00033

Zittingsverslag van 22 Maart 1913.

p. 1391 reg. 2 v. bov. staat: in tegenstelling met deze, lees: in overeenstemming met de laatste.

(19 Juni, 1913).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 28 Juni 1913.

DEEL XXII.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren J. D. VAN DER WAALS, S. HOOGEWERFF en A. C. C. G. VAN HEMERT, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Dankzegging van den Heer CAMILLO GOLGI te Pavia voor zijne benoeming tot Buitenlandsch Lid der Akademie.

Voor kennisgeving aangenomen.

3°. Uitnoodiging tot bijwoning van de feestelijke herdenking van het 200-jarig bestaan van den Keizerlijken botanischen tuin te St. Petersburg den 21—25 Juni 1913.

Daar de Akademie niet in de gelegenheid was zich te doen vertegenwoordigen, werd de uitnoodiging beantwoord met een schriftelijken gelukwensch.

Door den Voorzitter wordt medegedeeld:

a. dat namens de Afdeeling, bij schrijven van 16 Juni j.l., aan den Minister van Binnenlandsche Zaken is medegedeeld, dat door de in October 1912 te Parijs gehouden conferentie over de radio-telegraphische tijdsignalen de statuten voor een internationale commissie voor tijdseinen (*Commission internationale de l'heure*) werden ontworpen en dat door de 5e algemeene vergadering van de Internationale Associatie der Akademiën te St. Petersburg, waar ook onze Akademie vertegenwoordigd was, een internationale commissie voor tijdseinen werd ingesteld en met algemeene stemmen het volgende besluit genomen werd: „Il y a lieu d'émettre le voeu de voir les Gouvernements adhérer à la commission internationale de l'heure, dont le projet de statuts a été élaboré par la conférence internationale de l'heure, réunie à Paris du 12 au 17 Octobre 1912."

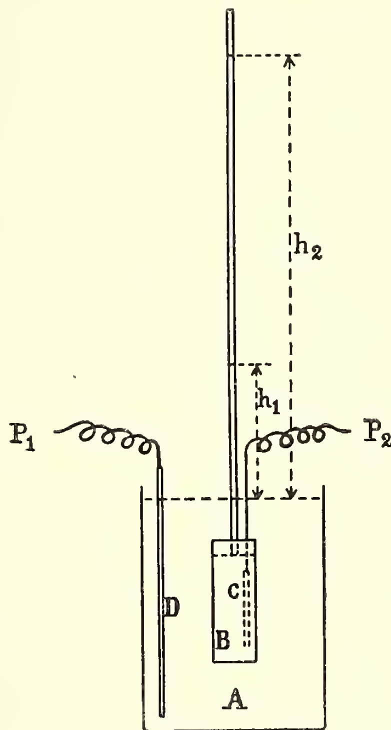
b. dat onder beheer der wis- en natuurkundige Afdeeling van de Akademie thans tot stand gekomen is het sinds eenigen tijd voorbereide VAN 'T HOFF-fonds, uit welks renten, volgens het bij de statuten bepaalde, in 1915 voor 't eerst bijdragen tot ondersteuning van onderzoekingen zullen worden toegekend.

c. dat het Bestuur der Akademie besloten heeft, overeenkomstig het voorstel der Commissie van Uitvoering van het Zoölogisch Insulinde-fonds, uit de renten van dit fonds een subsidie van *f* 350,— te verleenen aan de Ned. Entomologische Vereeniging ter tegemoetkoming in de buitengewone onkosten, welke veroorzaakt worden door de uitgave van een supplementdeel van het door die Vereeniging uitgegeven „Entomologisch Tijdschrift."

In de vacature, ontstaan door het bedanken van den Heer E. W. ROSENBERG als lid der Commissie van Toezicht op het Centraal Nederlandsch Instituut voor Hersenonderzoek, wordt voorzien door de benoeming van den Heer C. A. PEKELHARING.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN doet, ook namens den Heer G. DE BRUIN, eene mededeeling: „*Een nieuw beginsel tot direkte meting van den osmotischen druk.*"

De direkte meting van den osmotischen druk van zeer verdunde oplossingen, van oplossingen dus, voor welke de door VAN 'T HOFF afgeleide grenswetten gelden, is zoowel voor den physico-chemicus als voor den bioloog van groot gewicht. Daar zij onoverkomelijke moeilijkheden aanbood, heeft men zich met de indirekte meting (vriespuntsverlaging, kookpuntsverhooging enz.) tevreden moeten stellen. Overweegt men, dat bij een verdunde waterige oplossing eene vriespuntsverlaging van $^1/_{1000}$ graad met eenen osmotischen druk van 124 m.m. water korrespondeert, dan springt al aanstonds de groote nauwkeurigheid der direkte meting in het oog. In hetgeen volgt, moge nu in het kort een en ander worden meegedeeld omtrent een beginsel, dat de bestaande moeilijkheden ondervangt. In nevenstaande figuur zij *B* een vat (bv. gevuld met eene verdunde waterige rietsuikeroplossing), welks bodem gevormd wordt door een ten opzichte dier oplossing semipermeabelen wand.



Men kan daarvoor bv. ferrocyaankoper kiezen. In A brenge men zuiver water en sluite B met een doorboorde stop, die een kapillaire stijgbuis draagt. (Cel volgens PFEFFER). Buitendien bevinde zich in *B* de helft eener omkeerbare elektrode, terwijl zich in de buitenvloeistof een tweede dergelijke helft bevindt. Wij kiezen daartoe in B en A een plaat zuiver koper.

Wordt *B* in *A* geplaatst, dan treedt het bekende osmotische verschijnsel in: de suikeroplossing stijgt in de kapillair. Nadat zij zekere

hoogte h_1 heeft bereikt, die men aan eene achter de kapillair geplaatste millimeterschaal kan aflezen, belet men het verder opstijgen der vloeistof door tusschen de elektroden C en D (bij P_2 en P_1) een zeker potentiaalverschil (E_1) aan te leggen. Op grond der onderzoekingen van G. WIEDEMANN en die van VON HELMHOLTZ e. a. [1]) kunnen wij dan schrijven:

$$P-h_1=kE_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin P de gezochte osmotische druk der oplossing is en k eene konstante.

Schakelt men nu het genoemde potentiaal-verschil uit, dan zal ten gevolge der osmose de vloeistof weder in de kapillair gaan stijgen. Heeft zij de hoogte h_2 bereikt, dan legt men weer een nieuw potentiaalverschil (E_2) tusschen P_1 en P_2 aan, zoodanig, dat de vloeistofkolom wederom blijft stilstaan.

Nu geldt de betrekking:

$$P-h_2=kE_2. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Uit (1) en (2) volgt:

$$P=h_1+(h_1-h_2)\frac{E_1}{E_2-E_1}$$

waarmede de gezochte osmotische druk bekend is.

De groote moeilijkheden, die het gebruik van semipermeabele wanden bij direkte meting van den osmotischen druk met zich brengt, worden op de boven geschetste wijze ondervangen. Die moeilijkheden spruiten voort:

1°. Uit den langen tijd, die noodig is, eer de eindtoestand wordt bereikt. Gedurende dezen treedt diffusie en daarmede koncentratieverandering der te onderzoeken vloeistof op. Hier meet men in 't begin, wanneer de stijging door de osmotische werking het snelst is en de meting is na korten tijd afgeloopen, zoodat diffusie vermeden wordt.

2°. Uit het feit, dat de semipermeabele wand éénzijdigen druk ondervindt, totdat de eindtoestand is bereikt. Hier wordt de osmotische druk door den elektro-endosmotischen gekompenseerd, zoodat de wand praktisch geen druk ondervindt.

3°. Door indringen van het oplosmiddel wordt de koncentratie der te onderzoeken vloeistof veranderd. Hier daarentegen laat zich die koncentratieverandering vermijden, indien men h_1, h_2 en het lumen der kapillair klein kiest.

---

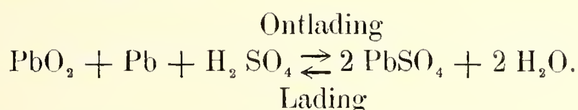
[1]) Zie uitvoerige literatuuropgaaf bv bij G. WIEDEMANN, Die Lehre von der Elektrizität, 1, 993 vv. Braunschweig 1893. Ook CHWOLSON, Lehrbuch der Physik 4, (1) 583, Braunschweig 1908.

Men zou de vraag kunnen stellen, of de wetten der elektrische endosmose, die in het bovenstaande een rol spelen, geldig blijven, indien de elektrische endosmose door een semipermeabelen wand plaats heeft. Men kan, gelijk wij later zullen aantoonen, de apparaten, die voor de meting worden gebruikt, zoodanig inrichten, dat het bovenstaande geldig blijft, zelfs indien die vraag in ontkennenden zin zoude moeten worden beantwoord.

Utrecht, Juni 1913. VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt eene mededeeling aan van de Heeren ERNST COHEN en G. DE BRUIN: *„De invloed van den druk op de elektromotorische kracht van den loodakkumulator".*

De omzettingen, die in den loodakkumulator tijdens de ontlading, resp. lading plaats vinden, kunnen volgens de chemische en thermodynamische onderzoekingen van den nieuweren tijd worden voorgesteld door de vergelijking:



$$PbO_2 + Pb + H_2SO_4 \underset{\text{Lading}}{\overset{\text{Ontlading}}{\rightleftarrows}} 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O.$$

In verband hiermede is het thans mogelijk geworden den invloed van den druk op de E.K. van dien akkumulator a priori te berekenen.[1]) Daarmede wordt dan tevens bekend de invloed, dien de druk uitoefent op de affiniteit, welke in bovengenoemde reakties een rol speelt.

Experimenteel is die drukinvloed in het VAN 'T HOFF-Laboratorium bepaald door Dr. TIMOFEJEW, die daarover binnen kort mededeeling zal doen.

Het verband tusschen den invloed van den druk op de E.K. eener omkeerbare galvanische cel (gelijk de loodakkumulator is) en de volumeveranderingen, die tijdens den doorgang van eene hoeveelheid elektriciteit $d\varepsilon$, daarin plaats grijpt, wordt gegeven door de vergelijking:

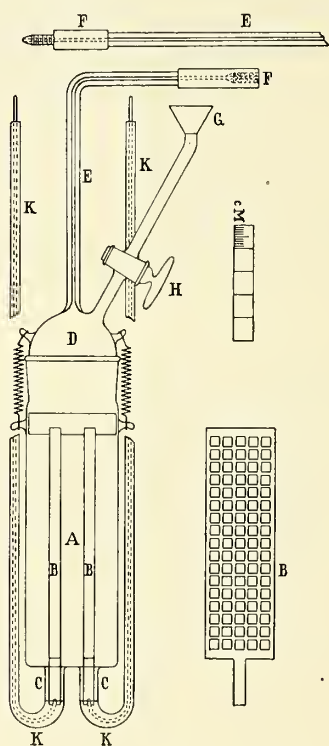
$$-\left(\frac{dE}{dp}\right)_{T.v} = \left(\frac{dv}{d\varepsilon}\right)_{T.p}.$$

[1]) De onderzoekingen van GILBAULT over dit onderwerp [C.R. **113**, 465 (1891)], blijven hier buiten bespreking, daar zij in hooge mate tot kritiek uitlokken. Zie daaromtrent ERNST COHEN en L. R. SINNIGE, Zeitschr. für physik. Chem. **67**, 1 (1909). De metingen van DOLEZALEK, beschreven in zijn werk „die Theorie des Bleiakkumulators", Halle 1901, p. 55 en volg. zullen wij in onze uitvoerige mededeeling nader bespreken.

Hierin is E de E.K. van den akkumulator, p de druk, waaronder hij staat, dv de bedoelde volumeverandering.

Men kan deze laatste berekenen, indien men de spec. volumina der systemen kent, die vóór en na den doorgang van ε Coulombs in den akkumulator aanwezig zijn, of men kan haar experimenteel direkt bepalen.

Terwijl Dr. TIMOFEJEW den eerstgenoemden weg heeft gevolgd, hebben wij den laatsten ingeslagen. Een uitvoeriger beschrijving der proeven zal in de Zeitschrift für physik. Chemie worden gegeven; hier zij slechts het volgende medegedeeld.



Twee platen BB van lood, (3 cm. breed, 10 cm. hoog, 5 mm. dik) waarin verontreinigingen niet konden worden aangetoond, werden in den vorm gebracht, dien de figuur aangeeft. Men plaatst ze in den glazen dilatometer A (inhoud circa 150 cc.) en bevestigt ze met compound-lak in de openingen CC. Aan den bovenkant worden zij door een ebonieten plaat uiteengehouden. Het glazen deksel D wordt met spiraalveeren op zijn plaats gehouden. Door de trechterbuis GH vult men den toestel met zwavelzuur van de koncentratie, die in een bepaalde proef dienst zal doen. Met behulp van een persballon wordt de vloeistof tot in het horizontale deel van FE geperst. Daarna sluit men de kraan H. Achter de kapillair FE legt men een in mm. verdeelde palmhouten schaal. F is een metalen verbindingsstuk [dit moet van *edel* metaal zijn (wij gebruikten zuiver goud) daar het anders door 't zuur wordt aangetast en tot storende gasontwikkeling aanleiding geeft, die de proef geheel doet mislukken]. Na zorgvuldige formeering der platen, die wij gedurende 4 weken voortzetten, bleek het noodzakelijk den geheelen, met zuur gevulden toestel zorgvuldig aan de luchtpomp herhaaldelijk uit te koken. Alleen op deze wijze gelukte het den akkumulator ook tijdens de ontlading (met zwakken stroom) volkomen gasvrij te houden. Het spreekt van zelf, dat elk gasbelletje, hoe klein ook, de meting geheel doet mislukken.

Na deze manipulaties is de toestel tot gebruik gereed.

Daar het geheel een gevoeligen thermometer vormt, moet er voor gezorgd worden, dat de stand van den meniskus in de kapillair vóór en na de proef bij dezelfde temperatuur wordt afgelezen. Door gebruik te maken van een speciale thermostaatinrichting, zijn wij in staat geweest bij de definitieve proeven de temperatuur op ongeveer 0.005° konstant te houden.

De gang van zaken was nu de volgende: Men schakelt den akkumulator in een stroomloop, waarin zich een weerstandsbank, een milliampèremeter en twee zilvercoulometers bevinden, noteert na aflezen der temperatuur (15.°00) den stand van den meniskus, sluit den stroom en laat dien gedurende zekeren tijd (meestal ± 20 uren) gesloten. Men ziet nu, dat de meniskus zich in de buis *EF* voortbeweegt, en wel in dien zin, dat er toeneming van volume in den akkumulator plaats heeft. Na het afbreken van den stroom worden de zilvercoulometers onder de bekende voorzorgen uitgespoeld, gedroogd en gewogen. Daardoor wordt de hoeveelheid elektriciteit bekend, die door het systeem is gestroomd.

Ter bepaling der ingetreden volumevermeerdering wordt de kapillair over het gedeelte, waarlangs de vloeistof is verschoven, met kwik uitgewogen. Aldus werd gevonden:

Spec. gew. van het zwavelzuur bij 15°.1.1544 (in alle proeven).

Proef I.

Verschuiving van den meniskus 40.6 mm. = 14.92 mm³.

Afgescheiden zilver in grammen:

In coulometer 1.	In coulometer 2.
0,4304	0,4304

Volumetoeneming per gramaequivalent (Ag = 107.93)

3.74 ccm.

Proef II.

Verschuiving van den meniskus 35.3 mm. = 12.98 mm³.

Afgescheiden zilver in grammen.

In coulometer 1.	In coulometer 2.
0,4098	0.4095

Volumetoeneming per gramaequivalent:

3.42 cc.

Proef III.

Verschuiving van den meniskus 39.6 mm = 14.53 mm³.

Afgescheiden zilver in grammen.

In coulometer 1.	In coulometer 2.
0.4073	0.4079

Volumetoeneming per gramaequivalent

3.84 ccm.

Daar de proeven met gelijke zorg waren uitgevoerd, nemen wij het gemiddelde der verkregen cijfers als eindresultaat aan, dus: **3.67** ccm.

Dr. TIMOFEJEW vond hiervoor langs den boven geschetsten weg **3.54** ccm,

De overeenstemming moet als zeer bevredigend worden beschouwd, vooral wanneer men overweegt, dat PbO_2, welks spec. gew. een zeer grooten invloed op het resultaat uitoefent, een stof is, die, gelijk uit onze uitvoerige mededeeling nader zal blijken, niet in volkomen zuiveren toestand kan worden bereid.

Den Heer HELDERMAN, die ons bij een der proeven de behulpzame hand heeft geboden, brengen wij daarvoor ook op deze plaats onzen dank.

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium, Juni 1913.

Natuurkunde. — De Heer P. ZEEMAN doet eene mededeeling over: *„De roode lithiumlijn en de spektroskopische bepaling van atoomgewichten."*

In een vorige mededeeling heb ik aangetoond dat de roode lithiumlijn 6708 dubbel is. Een ruwe meting gaf als afstand der beide lijnen van het paar een bedrag van de orde van een vierde Ångström. Ik heb daarna een photo van de genoemde lijn kunnen maken in het spectrum der tweede orde van een groot tralie van ROWLAND. Met behulp van een ijzerboogspectrum in het violet der derde orde, in het gebied van de roode lithiumlijn in de tweede orde, werd voor den afstand der componenten van het natuurlijke lithium doublet (6708) 0,144 A. E. gevonden. De tweede decimaal mag wel als zeker beschouwd worden.

Een reproductie van het lithium doublet is in Fig. 1. der Plaat gegeven. Over Fig. 2. wordt in de onmiddellijk volgende mededeeling gesproken. Zij laat de uiterste componenten van de magnetisch gesplitste *D*-lijnen in het inverse effect zien, maar zij kan ons thans dienen om een idee van de fijnheid van het lithiumdoublet te geven. Zonder veel moeite ziet men namelijk in Fig. 2 de beide fijne *D*-lijnen, die van het booglicht afkomstig zijn. Daar zoowel het natrium- als het lithium-doublet in de tweede orde zijn opgenomen, kan men de schaalwaarde aan het eerstgenoemde lijnenpaar ontleenen. RYDBERG, KAYSER en RUNGE hebben in hunne onderzoekingen over reeksen er op gewezen dat de afstanden der componenten van dubbellijnen in een groep van chemisch verwante elementen op regelmatige wijze met het atoomgewicht toenemen. Bij natrium,

kalium, rubidium en caesium is op weinig na het atoomgewicht evenredig met den wortel uit de afstanden der dubbellijnen.

Het quotient van het verschil ν_1 der trillingsgetallen van de componenten der dubbellijnen gedeeld door het kwadraat van het atoomgewicht μ zou dus constant moeten zijn. Dit verschil der trillingsgetallen bedraagt bij lithium volgens onze waarneming 0.32.

De Heer R. LADENBURG had de vriendelijkheid mij opmerkzaam te maken op een uitkomst van RITZ[1]), dat voor verwante elementen het verschil van de constanten p_1 en p_2 van RITZ's spectraalformule gedeeld door het kwadraat van het atoomgewicht nog minder verandering vertoont dan het quotient $\frac{\nu_1}{\mu^2}$.

Neem ik voor *Li*[2]) $p = -0.047510$ als p_2, dan bereken ik $p_1 = -0.047521$.

We krijgen dan voor de alkali metalen:

	Li	*Na*	*K*	*Rb*	*CS*
$\frac{\nu_1 \cdot 10^3}{\mu^2}$ [3])	6.53	32.3	37.8	32.3	31.6
$\frac{(p_2-p_1)\cdot 10^5}{\mu^2}$	0.022	0.142	0 189	0.180	0.186

Het blijkt dat, nu ook de gegevens voor lithium worden gebezigd, er geen sprake meer van is dat een der voorgestelde quotienten constant zou zijn in de groep der alkali metalen.

Iets algemeener dan de eerst op de proef gestelde regel is een door RUNGE[4]) aangegeven betrekking: in iedere groep van chemisch verwante elementen is het atoomgewicht evenredig aan een macht van den afstand der beide lijnen van een lijnenpaar. Of anders uitgedrukt neemt men de logarithmen van atoomgewicht en afstand als coordinaten, dan liggen in een groep van chemisch verwante elementen de correspondeerende punten op een rechte lijn.

De graphische voorstelling laat zien dat voor *Na, K, Rb, Cs* de genoemde relatie zeer mooi uitkomt, maar dat lithium een uitzondering vormt. De wet die het trillingsverschil van de componenten der dubbellijnen met het atoomgewicht verbindt is ons nog niet bekend. Wij willen nog één opmerking maken over de intensiteiten van het lithiumpaar 6708. Bij zeer kleine dichtheid van den lithiumdamp is de component aan den kant van het violet het meest intensief.

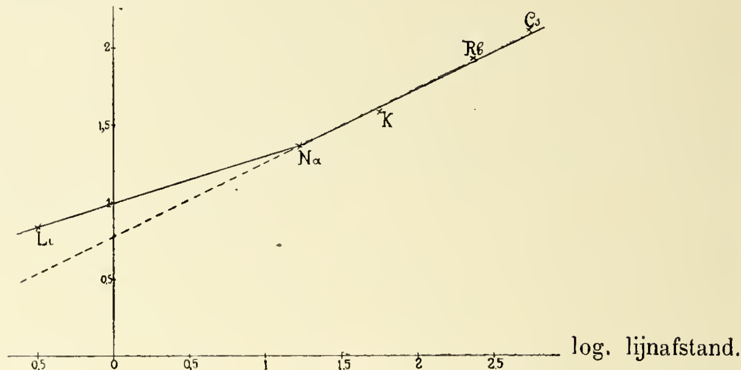
[1]) RITZ. Oeuvres. p. 145.

[2]) RITZ. l. c. p. 57.

[3]) De 4 laatste getallen volgens RYDBERG. Rapports, etc. T. II. p 210. Paris. 1900.

[4]) RUNGE en PRECHT. Physik. Zeitschr. 4. 285, 1903.

Zoodra echter de dampdichtheid wat grooter wordt, een geval waaraan Fig. 1. van de Plaat beantwoordt, keert de verhouding der



intensiteiten om en beantwoordt ze niet meer aan die van de natriumlijnen. Bij groote dichtheid komen naast de beide lithiumlijnen nieuwe absorptielijnen te voorschijn, die nader onderzocht moeten worden, maar waarschijnlijk van denzelfden aard zijn als de lijnengroepen die WOOD[1]) bij de verschillende lijnen van de hoofdserie van natrium heeft waargenomen.

Natuurkunde. — De Heer P. ZEEMAN doet eene mededeeling mede namens den Heer H. R. WOLTJER: „*Magnetische splitsing en temperatuur.*"

Tevergeefs heeft men tot nu toe gezocht naar een invloed van de temperatuur van een lichtbron op de grootte der magnetische splitsing. Zulk een invloed, uitgaande van vrije electronen in de lichtbron, schijnt niet uitgesloten volgens de theorie van de magnetische splitsing van RITZ, althans in haar oorspronkelijken vorm. Door middel van de buisjes van WOOD en ZEEMAN[2]), kan men fijne spectraallijnen van lage temperatuur in het magnetische veld voortbrengen. Van den anderen kant bezit men in een zuurstof-acetyleen vlam en waarschijnlijk in een electrische vonk lichtbronnen van zeer hooge temperatuur.

Met deze hulpmiddelen voor de gemagnetiseerde lichtbron heeft H. R. WOLTJER een onderzoek verricht over de grootte van de magnetische splitsing van de natriumlijnen bij verschillende tempe-

[1]) WOOD. Phil. Mag. **18**, 530, 1909.

[2]) R. W. WOOD en P. ZEEMAN, Deze Verslagen Februari 1913.

P. ZEEMAN, De roode lithiumlijn en spectroscopische bepaling atoomgewichten
H. R. WOLTJER en P. ZEEMAN. Magnetische splitsing en temperatuur.

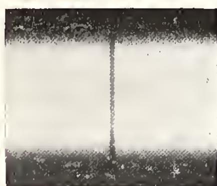


Fig. 1. Lithium doublet (6708).

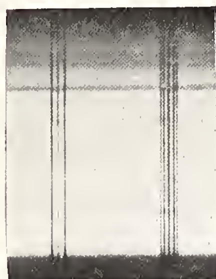


Fig. 2. Uiterste componenten van natriumlijnen van lage temperatuur in magnetisch veld



Fig. 3. Gemagnetiseerde natriumlijnen in gas-zuurstofvlam.

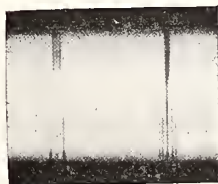


Fig. 4. Gemagnetiseerde natriumlijnen van 300.

ratuur. Alleen eene uitvoerige discussie van de resultaten der metingen, die in H. R. WOLTJER's dissertatie zullen worden gepubliceerd, kan doen zien welke waarde eene verandering van het bedrag der splitsing hoogstens hebben kan. Behalve de grootte der splitsing is de *verhouding* van de intensiteiten der componenten van de gesplitste lijnen voor de theorie van beteekenis. Wij zijn daarover een afzonderlijk onderzoek begonnen. Als voorbeeld komt in de eerste plaats de lijn D_2 in aanmerking. Zij toch heeft in het magnetische veld vier componenten die loodrecht op het veld trillen, en die dus onder dezelfde omstandigheden wat de polarisatie verschijnselen aangaat verkeeren. De polariseerende werking van het tralie [1]) en eventueel van het glazen buisje met natriumdamp kan op de waargenomen *verhouding* der intensiteiten van die vier componenten dus geen invloed uitoefenen. In Fig. 2 is een reproductie gegeven van de uiterste componenten van de gemagnetiseerde absorptielijnen van natrium in een der reeds genoemde glazen buisjes (temperatuur 350°). De scherpte en fijnheid der lijnen is ook in de reproductie nog te zien. Voor de opname van de Figuren 3 en 4 werd voor de spleet van den spectrokoop een kalkspaath geplaatst en was tevens dicht bij de lichtbron een horizontale spleet aangebracht, zoodat het gezichtsveld in drie deelen is verdeeld: een met horizontale, een met verticale trillingen en een met natuurlijk licht. [2])

De foto in Fig. 3 gereproduceerd is opgenomen met een gaszuurstofvlam, die bij latere proeven, welke gelijke resultaten opleverden, werd vervangen door een acetyleen-zuurstofvlam. De temperatuur van de gas-zuurstofvlam kan op 2000° C. worden geschat, die van de acetyleen-zuurstofvlam op 2400° C.

De temperatuur van het natriumbuisje, dat voor de foto in Fig. 4 gereproduceerd, gebezigd werd, werd met een thermoelement op ongeveer 300° C. bepaald.

Eene vergelijking van de foto's 3 en 4 laat nu een duidelijk verschil in de verhouding der intensiteiten van de beide buitenste componenten zien. Bij hooge temperatuur schijnt de buitenste component met betrekking tot de er naast liggende veel zwakker dan bij een temperatuur van 300° C. Ziet men nauwkeurig toe, dan is ook in het laatste geval nog wel te zien dat de binnenste component in intensiteit het wint van de buitenste maar het verschil is veel minder. Wordt de dichtheid van den natriumdamp grooter gemaakt dan gedragen zich de beide beschouwde componenten bij hooge

---

[1]) P. ZEEMAN, Deze Verslagen, October 1907.

[2]) Verg. P. ZEEMAN en B. WINAWER, Deze Verslagen, Januari 1910.

temperatuur meer verschillend dan het geval is bij lage temperatuur. Hierop hopen wij later terug te komen. Dit alles schijnt er op te wijzen dat wij in de temperatuur een middel hebben om op de magnetische componenten afzonderlijk in te werken en hunne intensiteiten binnen zekere grenzen te veranderen.

In een electrische vonk is de buitenste component evenals in de acetyleenzuurstofvlam betrekkelijk zwak. Wij moeten er nog op wijzen dat in de proeven waarop de figuren 3 en 4 betrekking hebben niet alleen de temperatuur maar ook de druk veranderd is. In het glazen buisje is de druk van de orde van eenige millimeters terwijl de totale druk, die immers volgens de proeven van HUMPHREYS de verschijnselen van lijnverplaatsing door verandering van druk bepaalt, bij de proef met de gaszuurstofvlam gelijk aan dien van de atmosfeer is. Nu is door HUMPHREYS ook wel eens verandering in de intensiteiten der spectraallijnen van de aan druk blootgestelde lichtbron waargenomen. Zoo zou men dus in allen gevalle de mogelijkheid moeten openlaten dat een deel van het verschil tusschen de figuren 3 en 4 aan een verandering van den totalen druk is toe te schrijven. Intusschen moet nog worden opgemerkt dat hetgeen in de proeven wordt waargenomen een zeer samengesteld verschijnsel is. Behalve het DOPPLER-effect, moeten o.a. zoowel de dichtheid van den damp, de drukverandering en de lengte van den lichtweg een rol spelen. Hoewel er dus een invloed van de temperatuur op het aspect van de gesplitste lijnen onder de omstandigheden waaronder de proeven genoemen worden, blijkbaar aanwezig is, zijn waarnemingen over de grootte der splitsing veel eenvoudiger te interpreteeren. Daarbij zijn immers de boven genoemde complicaties buiten spel.

Physiologie. — De Heer PEKELHARING biedt een mededeeling aan van Dr. N. WATERMAN: „*Verdere onderzoekingen omtrent de inwendige Secretie van het Pankreas.*"

(Mede aangeboden door den Heer SPRONCK).

In een vorige mededeeling [1]) werden enkele eigenschappen van het bloed uit de pankreasvene (het vermoedelijke interne secreet bevattend) besproken, en werd uit de proefnemingen het besluit getrokken, dat het werkzame bestanddeel een bevorderenden invloed op het glycogeengehalte van de lever moet uitoefenen. In het midden werd gelaten, of er inderdaad meer glycogeen wordt gevormd dan wel of er minder glycogeen wordt afgebroken. Zooals bekend, heeft J. DE

[1]) Verslagen der K. A. v. W. Febr. 1913.

Meyer [1]) aangetoond, dat verschillende pankreas-extracten bij kunstmatige circulatie door de lever een relatieve glycogeenvermeerdering tot stand brengen. Op grond van deze onderzoekingen nam de Meyer het eerstgestelde der alternatieven voor waar aan. Ook ik persoonlijk heb getracht mij in deze een oordeel te vormen, evenwel op eenigszins andere wijze dan de Meyer, gedeeltelijk daartoe door de omstandigheden genoodzaakt, gedeeltelijk ook, omdat mij de experimenten van De Meyer niet in alle opzichten bewijzend voorkwamen. Wat het eerste betreft ontbraken mij de kostbare apparaten voor kunstmatige circulatie, wat het tweede betreft zij het volgende opgemerkt:

A. bij kunstmatige circulatie komen herhaaldelijk fouten voor, zoodat bijv. in een reeks van 17 onderzoekingen van De Meyer reeds dadelijk 6 (1/3) werden afgekeurd.

B. in de laatste plaats moet m.i. de kritiek aanmerking maken op de cijfers, die De Meyer voor zijne glycogeenbepalingen aangeeft, en vooral op de wijze waarop hij bij minimale absolute verschillen, tot sterke procentische verschillen concludeert. Ik wil dit met eenige voorbeelden toelichten: l.c. pag 48 wordt vermeld dat bij dubbele circulatie een vermeerdering van 0,00158 °/₀ glycogeen ontstond. Bij proef 4 op pag. 49 bedroeg het absolute verschil bij onderzoek van ongeveer 70 gram lever 0,00428 g. glycogeen. En nu bedroegen de procentische verschillen bij deze proeven resp. 15 en 20 °/₀.

Door mij werd derhalve een andere weg ingeslagen, waarop natuurlijk weer andere aanmerkingen zijn te maken, maar die m.i. toch tot zeer bruikbare uitkomsten heeft geleid.

De methode bestond hierin dat een reeks honden in diepe narcose werd gebracht en gehouden, en gedurende anderhalf uur, in de meeste gevallen in de vena jugularis, een enkele maal in de vena-pankreatica-duodenalis, werd ingespoten een bepaalde hoeveelheid, hetzij van Locke's vloeistof, hetzij van normaal veneus hondenbloed, hetzij van bloed uit de vena-pancreatica-duodenalis. Voor en na de irrigatie werd dan het gehalte aan glycogeen van de lever bepaald.

Ook op deze inrichting der proeven zijn aanmerking te maken.

1. Men stelt de honden aan narcose bloot; daarbij is de eene hond voor het narcoticum gevoeliger dan de andere, reageert ook vaak op verschillende wijze (bijvoorbeeld om een belangrijk punt te noemen, er bestaat verschil in duur en hevigheid van het onruststadium.

2. Men verricht een laparotomie en exstirpeert durante vita een

---

[1]) J. de Meyer, Archives Internat. de Physiologie Vol. IX, 1910.

gedeelte van de lever, beide prikkels, welke bij verschillende dieren ongelijk kunnen werken.

3. Eenig bloedverlies is niet te vermijden.

Naar mijn meening zijn echter bij geen enkel experiment op een levend organisme fouten te vermijden, terwijl de mogelijkheid bestaat, bij een grooter aantal de fouten elkander te doen compenseeren. Ik wil nu overgaan tot een nadere omschrijving der proeven.

Methode. Honden van 4—22 Kg. werden in chloroform-narcose gebracht; de buik werd geopend en een stuk lever verwijderd.

Bijzondere maatregelen waren de volgende: er werd steeds geopereerd in een zeer verwarmd vertrek (temp. 21—26° C.), om het warmteverlies zoo gering mogelijk te doen zijn. Er werd gestreefd naar een diepe, rustige narcose. Het stuk lever, dat werd weggenomen varieerde in gewicht van ongeveer 20 tot 40 gram; het werd met een verhitte, vrij stompe schaar afgesneden, waarbij geen parenchymateuse bloeding te duchten was en alleen enkele grootere venae behoefden te worden omstoken. De buik werd zoo kort mogelijk opengelaten (behalve natuurlijk in de 2 gevallen waar een inspuiting in de vena-pancreatica plaats vond) en daarna werd de laparotomiewond nog gedurende het verdere experiment met een warm tampon in physiologisch water gedrenkt, bedekt. Vervolgens werden in het meerendeel der proeven gedurende anderhalf uur in de vena-jugularis bepaalde vloeistoffen ingespoten. De irrigatie geschiedde uit een buret op statief, zoodat men met behulp van een kraan de snelheid der invloeiende vloeistof kon regelen.

Na anderhalf uur werd snel nog een tweède stuk lever van naar schatting even groot gewicht, verwijderd.

Ten slotte werd van beide stukken lever het glycogeen-gehalte bepaald. Ook hierbij eenige opmerkingen. Om zeker te zijn van een behoorlijk glycogeen-gehalte kregen de dieren ongeveer 8 uur voor de operatie een maaltijd, gewoonlijk bestaande uit 100 gr. cake. In 1 geval kon dit niet door uiterlijke omstandigheden, in een ander geval werd de maaltijd slechts 5 uur voor de operatie toegediend.

Het glycogeen-gehalte werd bepaald volgens de methode van Pflüger; onmiddellijk na exstirpatie kwamen de stukken lever in de KOH oplossing 60 % en werden gewogen.

Omtrent de vloeistoffen die intraveneus werden ingspoten, zal men nadere gegevens in de detailverslagen vinden.

REEKS D.

1. Op 24 Dec. 1912 wordt een hond van 5.5 Kg. die 8 uur te voren met amylacea was gevoed 38 g. lever geëxstirpeerd. Het stuk lever werd onmiddellijk

verder verwerkt. Alsnu werd in de vena pancreatica-duodenalis ingespoten 50 c.M³. van een mengsel van 100 c.M³. serum + 50 c.M³. gedefibrineerd bloed + 50 cM³. LOCKE's vloeistof.

De overige 150 c.M³. van dit mengsel werden langzaam in de vena jugularis ingespoten. Na irrigatie van een uur werd een tweede stuk lever van 24 gram verwijderd en op dezelfde wijze behandeld.

Het bloed en serum waren den vorigen avond verkregen uit de vena-pankreatica van een hond onder invloed van een subcutane inspuiting van 50 c.M³. secretine. Het bloed was in de koude, niet in de ijskast bewaard.

Het glycogeen-gehalte van portie lever 1 bedroeg: 3,825 /₀;
" " " " " 2 " 3,905 %;
er bestaat dus een geringe *vermeerdering* van glycogeen (3 %).

2. Op 28 Dec. 1912 wordt bij een hond van 12 Kg. een stuk lever van 26 gram weggenomen. Onmiddellijk daarna wordt uit een buret in een tijdsverloop van 2 uur 180 c.M³. LOCKE's vloeistof ingespoten, in de vena-jugularis. De laparotomiewonde was met warme tampons bedekt. De lichaamstemperatuur was aan het einde van de proef 36,7° rectaal. De vloeistof was tot 30° C. verwarmd; de kamertemperatuur bedroeg 20—22°. Na de irrigatie werd een tweede stuk lever (gewicht 29 gr.) verwijderd.

Het glycogeen-gehalte van het eerste stuk lever bedroeg 1.71 %;
" " " " tweede " " " 0.895 %.
Er bestaat hier dus een belangrijk verlies aan glycogeen (50 %).

3. Op 30 Dec. 1912 wordt een hond van 15 Kg. op dezelfde wijze geirrigeerd met 180 c.M³. LOCKE's vloeistof, gedurende anderhalf uur. Tevoren was 41 gram lever verwijderd en na anderhalf uur 37 gr.

Het glycogeengehalte van het eerste stuk bedroeg: 3,995 %;
" " " " tweede " " 1,712 %.
Er bestaat hier dus een verlies van 56 %.

4. Een hond van 8 Kg., die bij uitzondering tevoren geen maaltijd had gehad, wordt intraveneus geirrigeerd met het volgende mengsel: 60 cc. gedefibrineerd bloed + 40 cc. serum, verkregen uit jugularisbloed van een gezonden hond, den avond tevoren afgenomen. Dit mengsel was met 50 cc. LOCKE's vloeistof tot 150 cM³. gebracht. De irrigatie duurde anderhalf uur. Tevoren was een stuk lever verwijderd van 31 gr., er na eveneens van 34 gr.

Het glycogeengehalte van het eerste stuk lever bedroeg 0.171 %;
" " " " tweede " " " 0.11 %.
Er is hier een verlies van 36 %.

5. Op 6 Januari 1913 wordt een hond van 9 Kg. in de jugularis ingespoten, gedurende anderhalf uur met een mengsel van 88 cc. bloed + serum (uit de vena-pankreatiko-duodenalis onder secretine inspuiting verkregen) + 70 cM³ LOCKE's vloeistof. De kamertemperatuur was iets lager dan gewoonlijk: 20° C De buik was wel met warme doeken met physiologische zoutoplossing verwarmd.

Tevoren was 39 gr. lever verwijderd, daarna 30,8 gr.

Het glycogeengehalte van het eerste stuk bedroeg 4.23 %;
" " " " tweede " " 4.17 %.
Bij het neutraliseeren van portie 1 na de inversie werd wat te spoedig een weinig overmaat van KOH toegevoegd, waardoor een lichtbruine verkleuring ontstond.

6. Op 19 Januari ontvangt een hond van 11 Kg in de vena jugularis gedurende anderhalf uur een mengsel van 100 cc. serum + bloed + 40 cc. Locke's

vloeistof. Het bloed was den vorigen avond uit de vena pankreatica onder secretine inspuiting verkregen. De hond die dit bloed geleverd had was zeer oud het pankreas vertoonde grijswitte plekken, ter grootte van dubbeltjes; er bestond bovendien verettering van kyste's in de prostaat; de urine evenwel was volkomen suikervrij.

Na de eerste leverexstirpatie ontstond een veneuse bloeding, die slechts door omsteking was te stelpen. De kamertemperatuur bedroeg 19° C.

Tevoren was 26.6 gram lever verwijderd, na anderhalf uur 29 gram

Het glycogeengehalte tevoren bedroeg 3.61 %.

" " na irrigatie bedroeg 2.87 %.

Er bestaat een verlies van 21 %.

7. Op 25 Januari 1913 wordt een hond van 5.5 Kg. geirrigeerd in de vena jugularis met een mengsel van 60 cc. gedefibrineerd bloed + 30 cc serum uit de vena jugularis van een normalen hond, + 50 cc. Locke's vloeistof. Kamertemperatuur 26—22° C. Duur der proef anderhalf uur.

Tevoren was 32 gr. lever verwijderd. Na anderhalf uur 29.7 gr.

Glycogeengehalte van de lever was tevoren 2.638 %.

" " " " " daarna 1.677 %.

Er bestaat een verlies van 33 %.

8. Op 28 Januari 1913 wordt een hond van 6 Kg. een stuk lever geexstirpeerd van 24.8 gr., daarna in de vena jugularis ingespoten met het volgende: 25 cc. gedefibrineerd bloed + 40 cc. serum uit de vena pankreatica (den vorigen avond verkregen), vermengd met 20 cc. Locke's vloeistof worden onteiwit met de driedubbele hoeveelheid alcohol 96 %. Na filtratie wordt het mengsel tot 80 cc. ingedampt bij 70° C. en weder tot 150 cM³ met Locke's vloeistof aangevuld. Door een fout gaat 50 cM³ hiervan verloren, zoodat met Locke's vloeistof wederom moet worden aangevuld.

Tevoren was 24.8 gr. lever verwijderd, na anderhalf uur 23.8 gr. lever.

Glycogeengehalte van de lever was tevoren 2.024 %.

" " " " " daarna 1.03 %.

Er bestaat hier een verlies van 50 %.

Bij de irrigatie had de hond 2 syncopes waarbij kunstmatige ademhaling moest worden toegepast.

9. Op 31 Januari wordt bij een hond van 7 Kg. 200 cc. ingespoten, bestaande uit 50 cc. bloed + 100 cc. serum uit de pankreasvena van een hond, den vorigen avond onder secretine werking verkregen, met Locke's vloeistof tot 200 cc. aangevuld. Deze hond had bovendien tevoren, behalve secretine inspuiting, een lichte maaltijd met koolhydraten gehad.

De irrigatie duurde anderhalf uur; er was 1 maal ademstilstand.

Tevoren was 25.1 gr. lever verwijderd, daarna 28.4 gr. lever.

Het glycogeengehalte van het eerste stuk lever was 2.36 %.

" " " " tweede " " " 1.77 %.

Er bestaat een verlies van 20 %.

10. Van denzelfden grooten hond, waarvan de hond in No. 9 zijn pankreasbloed ontving, werd het pankreas geexstirpeerd. Hiervan werd een gedeelte (3/5) met ongeveer 40 ccM³ Locke's vloeistof verwreven, en met de drievoudige hoeveelheid alcohol (96 %) vermengd. Deze vloeistof werd na filtratie in een porceleinen schaal bij 70° C. tot 1/3 van het volume ingedampt, tot 180 cc. aangevuld met Locke's vloeistof en gebruikt op 3 Februari (3 dagen na de bereiding), bij een hond van 4 Kg.

Tevoren werd 13.2 gr. lever verwijderd, na anderhalf uur 12.4 gr. lever.

Het glycogeengehalte van het eerste stuk lever was 2.41 $^0/_0$.
„ „ „ „ tweede „ „ „ 1.48 $^0/_0$.
Er bestaat hier dus een verlies van 37 $^0/_0$.

11. Op 11 Febr. 1913 wordt een hond van 12 Kg. ingespoten met normaal bloed (100 cc. ad 140 cc. met LOCKE) in de vena jugularis gedurende anderhalf uur. Er was van tevoren getracht een gedeelte in de vena pankreatica te spuiten, doch dit gelukte slechts met 10 cc.; er ontstond een bloeding uit de vena, die gestelpt moest worden. De hond had kort te voren (5 uur) een rijkelijken maaltijd met amylacea gehad, zoodat het dier nog in volle digestie was. De narcose verliep zeer geregeld.

Tevoren was 28.2 gr. lever verwijderd, na anderhalf uur 40 gr.
Het glycogeengehalte van het eerste stuk lever was 7,823 $^0/_0$;
„ „ „ „ tweede „ „ „ 6,433 $^0/_0$.
Het verlies bedraagt hier 18 $^0/_0$.

12. Een hond van 5 Kg. ontvangt een extract van het pankreas van den hond die in No. 11 het normale bloed geleverd had. Het extract was als volgt toebereid: het pankreas van 23 gr. was met LOCKE gewreven, daarna anderhalf uur op 60° C. verhit om de fermenten te dooden, daarna in de koude gezet en den volgenden dag na filtratie door watten en aanvulling tot 190 cc., gebruikt. Na irrigatie van precies een uur ontstaat een shoek; vliegensvlug wordt een stuk lever geextirpeerd.

Tevoren werd 14,6 gr. lever verwijderd, na een uur 13,3 gr.
Glycogeengehalte van het eerste stuk lever was 10,88 $^0/_0$;
„ „ „ tweede „ „ „ 6,76 $^0/_0$.
Er bestaat hier na een uur een verlies van 38 $^0/_0$.

13. Een hond van 7 Kg. wordt op 25 Febr. in de jugularis ingespoten met een mengsel van secretine en LOCKE's vloeistof. Het secretine was aldus bereid: Het darmslijmvlies was gedurende 2 maal 3 uur in het SOHXLET apparaat met absoluten alcohol geextraheerd; eerst daarna met HCL gemacereerd, en met soda, na opkoking geneutraliseerd. Er was 50 cM^3 secretineoplossing, die met 130 cc LOCKE's vloeistof ad 180 cc. was gebracht. Er werd anderhalf uur geirrigeerd.

Tevoren was 24 gr. lever verwijderd, na anderhalf uur 33 gr.
Het glycogeengehalte van het eerste stuk lever was 4,356 $^0/_0$;
„ „ „ „ tweede „ „ „ 2,697 $^0/_0$.
Er is hier een verlies van 37 $^0/_0$ aan glycogeen.

15. Een hond van 6 Kg. wordt op 3 Maart in de jugularis ingespoten met 50 cc pankreasbloed + 60 cc. serum + 50 cc. LOCKE, den vorigen avond van een hond onder secretinewerking verkregen.

De hond was onder de narcose zeer onrustig, twee maal trad braken op. Tevoren werd 37 gr. lever verwijderd, na anderhalf uur 21,9 gr.
Het glycogeengehalte van het eerste stuk lever was 9,035 $^0/_0$;
„ „ „ „ tweede „ „ „ 6,683 $^0/_0$.
Het verlies bedraagt hier 26 $^0/_0$.

16. Bij een grooten hond van 30 Kg. wordt ingespoten een alcoholisch extract van het pankreas, waarvan het doorstroomende bloed voor de voorafgaande proef gebruikt was. Het extract was als volgt bereid: 20 gr. pankreas waren verwreven en met 100 cc. alcohol 65 $^0/_0$ gemacereerd. Gedurende $^3/_4$ uur werd deze maceratie bij 65° C. ingedampt en met LOCKE's vloeistof tot 180 cM^3 aangevuld en door watten gefiltreerd.

12

De hond ontving deze vloeistof gedurende een uur in de jugularis.
Het eerste stuk lever, dat verwijderd was bedroeg 33 gr.
„ tweede „ „ „ „ „ een uur later 35.5 gr.
Het glycogeengehalte van het eerste stuk lever was 4 124 $^0/_0$.
„ „ „ „ tweede „ „ „ 4.356 $^0/_0$.
Het was een bijzonder fraaie, rustige narcose, zonder eenige stoornis.
Er heeft hier een glycogeenwinst van 5 $^0/_0$ plaats gevonden.
De volgende tabel geeft een beter overzicht der resultaten van deze proevenreeks.

Ingespoten Vloeistof	Winst of Verlies *Aan Glycogeen*	Duur der Irrigatie	*Opmerkingen*
Secretine-Pankreas-Venabloed	+ 3 %	1 uur	
„ „ „	— 20 %	1½ „	Bloedserum v. oude hond
„ „ „	— 1 %	1½ „	
„ „ „	— 25 %	1½ „	
„ „ „	— 26 %	1½ „	Onrustige narcose
Normaal bloed	— 36 %	1½ „	Hond niet gevoed
„ „	— 33 %	1½ „	
„ „	— 18 %	1½ „	Hond sterk gevoed
Waterig pankreas extract	— 50 %	1½ „	
Alcoholisch extract	— 37 %	1½ „	
„ „	+ 5 %	1	Rustige narcose
Secretine	— 37 %	1½ „	
Locke's vloeistof	— 47 %	2 „	
„ „	— 56 %	1½ „	
Waterig pankreas-extract	— 38 %	1	

Conclusies uit de voorafgaande proefnemingen:

Het eerste wat men op moet merken, is, dat een ingreep, bestaande uit narcose, laparatomie en leverexstirpatie, zelfs onder de gunstigste voorwaarden, niettegenstaande voortdurende irrigatie, met een naar men aanneemt gunstig werkende, verwarmde physiologische zoutoplossing tot een belangrijk verlies aan glycogeen leidt. Bij nader beschouwing is dit niet zoo verwonderlijk, daar tal van glycogeen ontladende factoren op de lever werken. Wij noemen: de narcose op zich zelf, met vaak belangrijk excitatiestadium, emoties van het dier; braakbewegingen

somtijds, bloedverlies en afkoeling. Niettegenstaande blijft het feit belangwekkend, met het oog op chirurgische ingrepen. Het gemiddeld glycogeenverlies bedroeg in onze proeven: ongeveer 50 %. Nu volgt verder uit onze proeven, dat, wanneer men in plaats van LOCKE's vloeistof, gedefibrineerd bloed en serum inspuit, de daling van het glycogeengehalte aanzienlijk *minder* is. Bij het inspuiten van normaal veneus hondenbloed bedraagt deze gemiddeld ongeveer 29 %, bijna de helft. Irrigeert men nu echter met bloed, dat een actief pankreas doorstroomd heeft, dan blijkt gemiddeld de daling nog geringer, dan bij normaal bloed. Hier bedraagt de gemiddelde daling slechts ongeveer 15 %, $^1/_8$ van de afbraak bij irrigatie met LOCKE's vloeistof.

De doorstrooming met normaal, nog duidelijker met pankreasbloed, gaat dus het verlies aan glycogeen van de lever tegen, ja, in een enkel gunstig geval, was zelfs een lichte vermeerdering van het glycogeengehalte aantoonbaar.

De vraag moet nu nader onder de oogen gezien worden, op welke wijze dit resultaat tot stand komt. Er zijn 3 mogelijkheden.

a. Het bloed begunstigt de glycogenese.

b. Het bloed verhindert de glycogeenafbraak.

c. Het bloed verhindert de schadelijke werking der narcose.

Om eerst *c* te bespreken lijkt mij het volume van het ingespoten bloed en serum te klein, om in belangrijke mate werkzaam te kunnen zijn. De ingespoten hoeveelheid bedroeg slechts ongeveer $^1/_{10}$ van het lichaamsbloed. Laten wij dus punt *c* vallen, dan blijven *a* en *b* over. Het lijkt mij vooralsnog niet geheel mogelijk tusschen deze beide mogelijkheden te beslissen. Toch neig ik tot de eerste mogelijkheid. Immers somtijds werd een vermeerdering van glycogeen waargenomen, die nooit door verhindering der afbraak alleen kan tot stand komen. In de meeste gevallen overtrof klaarblijkelijk de afbraak de vorming.

Verdere gevolgtrekkingen uit deze proevenreeks zijn de volgende: In twee gevallen had een waterig extract van pankreas een volkomen negatief resultaat, daarentegen 2 maal een alcoholisch extract een positief resultaat. Bij de waterige extracten was de glycogeendaling precies gelijk aan die met LOCKE's vloeistof alleen, bij de alcoholische werd in één geval $^2/_3$ van de gemiddelde daling, in een ander een vermeerdering van 5 % waargenomen. Het heeft dus den schijn, of het werkzame bestanddeel van het pankreas niet in water oplosbaar is, wel in alcohol. In het bloed is het dan wellicht eerder physisch gebonden, dan opgelost, voorhanden.

Tevens bleek uit beide proeven wederom de thermostabiliteit.

Tenslotte zij vermeld dat een met alcohol gezuiverd secretine ook een gunstigen invloed op het glycogeengehalte der lever had.

Vergelijking der resultaten met die van De Meyer.

In het algemeen bevestigt ook deze proevenreeks de mededeelingen van J. de Meyer. Er bestaan tusschen beide methoden van onderzoek zeer diepgaande verschillen, wat echter de ten slotte verkregen overeenkomst slechts te verheugender maakt. De verschillen bestaan: in het werken in vivo, met alle voor en nadeelen, 2 in het ontbreken van dubbele circulaties in de lever in mijne proeven.

De overeenkomst der uitslagen komt neer op:

1o. bevordering der glycogenese reeds door normaal bloed boven physiologische zoutoplossing.

2o. Sterker effect in deze, van bloed, dat het pankreas doorloopen heeft.

Verder lijkt mij een opmerking mogelijk: n.l., dat de hoeveelheid ingespoten vloeistof belangrijk minder is, dan bij de onderzoekingen van De Meyer. Men moet evenwel bedenken, waar de irrigatie gedurende het leven plaats vindt, de lever vanzelf met een suikerhoudende vloeistof wordt doorstroomd, derhalve in gunstiger omstandigheden verkeert, zoodat glycogeenbehoudende factoren reeds in kleinere hoeveelheid werkzaam zullen kunnen zijn.

Résumé.

1. Normaal bloed, in sterker mate bloed uit de pankreasvena, bevorderen de glycogenese van de lever.

2. Alcoholische pankreasextracten schijnen dezelfde uitwerking te hebben.

3. De stof die deze werking veroorzaakt is thermo-stabiel.

REEKS E.

Wij stelden ons de volgende vraag. Indien het waar is, dat het pankreas aan het veneuse bloed een stof afstaat, die de glycogenese bevordert, dan moet bij de experimenteele pankreas-diabetes, waar voornamelijk ook de lever-glycogenese gestoord is, een gunstige invloed van dit bloed op het ziekteproces kunnen worden waargenomen. Wij stelden ons ten doel na te gaan of dit inderdaad het geval is.

Methode. Bij eenige honden werd het pankreas geexstirpeerd, en wel op de volgende wijze. Onder strenge asepsis werd de buik geopend, door een snede parallel met de rechter ribbenboog. Onder zorgvuldige bloedstelping werd het pankreas opgezocht, en volgens

de methode van HEDON geexstirpeerd. Het essentieele is hierbij, dat geen ligaturen langs het duodenum worden aangelegd, doch het pankreas met den scherpen nagel van het duodenum wordt losgekrabd en het bloeden slechts door stevig tamponeeren wordt gestelpt; een andere bijzonderheid echter is hierbij, dat zeer goed moet worden gelet op de onderbinding van een kleine vena, die de staart van het pankreas met de milt verbindt. Nu is door HEDON de methode eigenlijk uitgewerkt voor *totale* pankreas-exstirpatie in twee tempo's (een gedeelte van het proximale einde van het pankreas, dat een afzonderlijke vaatsteel heeft, wordt onder de buikhuid getransplanteerd). Voor ons doel was echter een totale pankreas-exstirpatie niet gewenscht, omdat het ziekteproces hierbij te heftig verloopt en te kort duurt, om een oordeel omtrent de uitwerking van sommige ingrepen mogelijk te maken. Wij zagen daarom er ook geen noodzaak in, een stuk pankreas te transplanteeren, doch spaarden eenvoudig een stukje pankreas, van naar schatting 2 tot 3 gram, in de omgeving van de inmondingsplaats van de ductus choledochus. Een voordeel hierbij is nog, dat de vaak na pankreasexstirpatie optredende icterus kan worden vermeden. De buik werd, na zorgvuldige uitwassching met warme physiologische zoutoplossing, in étages gesloten.

De dieren herstelden zich in het algemeen vrij snel. In de volgende regels volgen de proeven, waarbij het na de partieele exstirpatie tot diabetes gekomen is. Ik wil in het voorbijgaan even herinneren aan een exstirpatie, waarna geen diabetes optrad, ook niet na 6 weken, terwijl toch het veneuse bloed van dezen hond, zooals in experiment N°. 34 Tabel V van de vorige verhandeling werd vermeld, in staat was een verlaging van de N-uitscheiding bij een anderen hond, die in stikstofevenwicht was, te bewerken.

Experiment 55. Bij een zwartharig hondje van 4,5 KG. wordt op 13 Juni 1912 op de beschreven wijze het pankreas geexstirpeerd (gewicht hiervan 14 gr.) Het dier doorstaat de operatie goed De volgende tabel (p. 176) vertoont de ziektegeschiedenis met de vermeldenswaardige ingrepen.

Ik breek hier de tabel af, omdat verder geen bijzonderheden zijn te vermelden. Het zij genoeg te zeggen, dat de glycosurie steeds toenam, tot 40 gr. en meer, dat de stikstofuitscheiding op dezelfde hoogte bleef, dat echter op 1 Juli voor het *eerst* aceton werd aangetroffen, en het dier op 4 Juli werd gedood. Bij de sectie bleek een stukje pankreas ter grootte van een dobbelsteen bewaard, dat er overigens normaal uitzag.

Verder hadden alle organen hun natuurlijke kleur verloren en

TABEL II.

Datum	Gewicht	Voeding	Urine quantum	*D* in %	*D* totaal	*N* totaal	*D*/*N*	Aceton	GERHARD	Bijzonderheden
Juni 14	4.4 KG.	nihil	80 cc	0.4 %	0.32	—	—	—	—	
„ 15	4.4 „	braakt	175 „	0.2 „	0.35	—	—	—	—	
„ 16	„	100 gr. paardenvleesch + 350 gr. melk	230 „	6.48„	15.55	2.92	5.36	—	—	
„ 17	„	„	320 „	4.6 „	15.04	3.83	3.82	—	—	sterke honger en dorst, zooals alle volg. dagen
„ 18	„	„	120 „ 145 „	4.1 „	10.86	2.445	4.44	—	—	
„ 19	„	„	121 „ 70 „	6.7 „ **10.8** „	8.107 7.56 15.66	1.50 1.00 2.80	5.30 5.8	— —	— —	Des avonds 8 uur, derhalve na de eerste 12 uren van het etmaal, wordt deze hond subcutaan ingespoten met 35 cc pankreasvenebloed onder secretinewerking den vorigen avond verkregen.
„ 20	4.35 „	„	162 „ 142 „	**5.8** „ **4.2** „	9.39 5.96 15.35	1.92 1.68 3.60	4.88 3.58	-	—	
„ 21	„	„	144 „ 142 „	**4.1** „ **3.8** „	5.96 5.39 11.35	1.90 1.60 3.50	3.20 3.36	— —	— —	
„ 22	„	„	112 „ 140 „	2.43„ 6.35„	**12**	1.80 3.—	2.6	-	—	
„ 23	4.2 „	„	180 „ 110 „	7.03„ 3.15„	**16**	5	3.2		—	
„ 24	4.2 „	„	160 „ 160 „	6.2 „	**19.8**	4.33	4.6	—	—	
„ 25	4.1 „	„	205 „ 113 „	5.2 „ **10.4** „	10.66 11.3 21.9	1.91 2.17	5.56 5.40	— —	— —	Na dit halve etmaal werden wederom 20 cc pankreasvenebloed subcutaan ingespoten, tevens na de inspuiting, (na een (1) uur) de bloedsuiker waarden vergeleken. Te voren **0.227** %; er na **0.237** %. Bloedontname in lichte chloroformnarcose verricht.
„ 26	4.1 „	„	232 „ 160 „	6.9 „ 6.7 „	26.7	6.2	3.66	—	—	
„ 27	„	„	324 „ 120 „	7.2 „	31.5	7.75	4	—	—	

zagen geelwit, hetgeen veroorzaakt werd door de sterke lipaemie, waardoor het bloedserum volkomen op room geleek.

Het meest interesseert ons natuurlijk de werking van onze inspuitingen. Het volgende mag men uit de medegedeelde cijfers besluiten:

De eerste inspuiting met 35 cc., pankreasbloed vermindert de diurese, doet het glycose percentage stijgen, en wel in die mate, dat niet aan toevalligheid is te denken (van 6 tot 10%). Het N.% stijgt echter niet in die mate, zoodat een verhooging van het D/N getal tot stand komt. Niettegenstaande dit alles, neemt op den dag zelf en de twee volgende dagen, de uitgescheiden suikerhoeveelheid niet toe, doch vertoont een lichte daling (van 15 tot 11 gram), die ook niet een toevallige schommeling kan zijn, zooals bijvoorbeeld in het etmaal van 18 Juni, omdat zij langer dan 2 etmalen duurt. Gelijktijdig met deze daling nu, vertoont zich in de samenstelling der urine het omgekeerde van zooeven: het N. gehalte stijgt, de diurese tevens, doch het glycose-percentage daalt. Veel minder duidelijk, ja haast negatief is de werkzaamheid van de tweede inspuiting op 25 Juni. Weliswaar wordt hier slechts 20 cc. ingespoten, en de hond aan een lichte chloroform-narcose voor de venapunktie onderworpen, doch op te merken is slechts het volgende:

Ook hier tijdelijke stijging van het glycosepercentage, door een daling gevolgd; het urinequantum blijft echter gelijk, om later wat te stijgen. Van een absolute daling van de uitgescheiden hoeveelheid suiker is geen sprake, integendeel gaat het getal met rasse schreden in de hoogte. Ook de hyperglykaemie werd door de inspuiting niet gunstig beinvloed.

Experiment 57. Bij een tamelijk grooten hond (11 Kg.) wordt op 19 Sept. '12 het pankreas incompleet geëxstirpeerd. De methode is dezelfde; een klein duodenaal gedeelte wordt in den buik achtergelaten, 21,5 gram pankreas wordt verwijderd. De operatie verliep met tamelijk veel stoornis: talrijke bloedingen, en herhaald braken kwamen voor. De genezing verliep overigens ongestoord en op 23 Sept. is de hond in zooverre hersteld, dat hij vleesch eet en melk drinkt. De urine bevat galkleurstoffen doch geen suiker.

Op 2 October, dus pas 2 weken na de operatie vertoonen zich de eerste sporen suiker. De galkleurstoffen zijn uit de urine verdwenen.

De volgende tabel (p. 178) vertoont wederom hetgeen deze hond merkwaardigs opleverde.

Beoordeeling. Wij hebben hier het verloop voor ons van een typische incomplete pankreas-diabetes (Sandmeyer). Pas twee weken na de exstirpatie ontwikkelt zich de diabetes langzamerhand, om pas na 3 weken op volle hoogte te zijn.

Beschouwen wij nu het effect van de inspuiting van 100 cc. bloed

Datum	Voeding	Gewicht	D %	D Totaal	N Totaal	D/N	Aceton	Urine Quantum	Bijzonderheden
Oct. 2	300 Gr. paardenvleesch 150 Gr. Cake water 200 Gr. later ad libitum	10.7 KG.	3.5 %	7 Gr.	—	—	—	200	Er bestaat sterke vraatzucht en dorst.
„ 3	idem	—	4.25 „	8.5	4.96	1.7	—	200	
„ 4	„	—	3.6 „	8.2	8.05	1	—	230	
„ 5	„	—	—	—	—	—	—	465	Heftige diarrhee, waarom de proef eenige dagen gestaakt werd.
„ 10	„	—	9.6 „	46	—	—	—	480	Bij het verstrijken van dit etmaal werd het dier subcutaan ingespoten met serum van bloed uit de pankreasvena, den vorigen avond onder secretine werking verkregen. Hoeveelheid: 100 cc.
„ 11	„	—	9 „	57.6	10.7	5.4	—	640	
„ 12	„	10.3	8.2 „	77.9	10.45	7.6	—	950	
„ 13	„	—	11.33 „	56.6	met opzet niet bepaald	—	—	500	
„ 14	„	—	10.2 „	66.3	7.8	8.5	—	650	
„ 15	„	—	8.7 „	73.9	9.35	7.9	—	850	
„ 16	„	—	10.5 „	89.2	8.4	8.8	—	850	
„ 17	„	—	10.4 „	100.8	10.3	10.1	—	1050	Heftige dorst. De eetlust vermindert.
„ 18	„	—	10.3 „	103	11.6	9.1	—	1000	
„ 19	„	—	10.8 „	92	7.9	11.6	—	850	Het dier eet niet meer en gaat sterk achteruit.
» 20	„	?						800	Het dier wordt afgemaakt.

uit de pankreasvena, den vorigen avond onder secretine werking verkregen, dan blijkt wederom in hoofdzaak hetzelfde als bij het vorige experiment. Ten eerste wederom het dalen van de urine hoeveelheid, vergezeld van een stijging van het D percentage. Wat het N percentage betreft zijn de cijfers hier niet zoo sprekend, om-

dat de Kjeldahl bepaling op den belangrijksten dag (13 Oct.) uit moest vallen. De urine had n.l. langer dan 24 uur moeten staan, en liever dan een onjuist cijfer te geven werd de bepaling weggelaten. Toch schijnt, dat ook hier een relatieve daling plaats vond, gevolgd door een lichte stijging.

Eindelijk bleek ook hier wederom na de inspuiting gedurende eenige dagen de *totale D* uitscheiding belangrijk lager dan te voren.

Op 19 Oct. ging de toestand van het dier zeer achteruit, zoodat sub finem vitae zoowel *D* als *N* uitscheiding gingen dalen. Een maand na de operatie werd het dier derhalve opgeofferd.

Bij de sectie werden geen belangrijke veranderingen, met name geen lipaemie gevonden; van pankreasresten was, door de aanwezigheid van talrijke vergroeiingen niets meer te zien,

Experiment 59. Een volgende proef kan m. i. in dit opzicht ook belangrijke gegevens verschaffen. Bij dit experiment werd langduriger geobserveerd, en 4 maal pankreasseereet ingespoten.

Op 22 September 1912 wordt bij een hond van KG. het pankreas op dezelfde wijze geëxstirpeerd. Er wordt 20,5 Gr. pankreas verwijderd, en naar schatting 2 gram in de buikholte achtergelaten. De operatie geschiedt zeer vlot en zonder stoornis Op 23 Sept. drinkt de hond reeds water en melk. De urine bevat een spoor eiwit en sporen suiker. Op 24 Sept. is de hond vrij goed, alleen nog wat loom, braakt nog eenmaal, doch eet wat paardenvleesch en cake. In de urine is reeds tamelijk veel suiker aanwezig. De volgende tabel (p. 180) geeft een volledig overzicht over hetgeen verder gebeurd is.

Beoordeeling. Wij hebben hier een zwaar geval van diabetes, waarbij het effect der verschillende ingrepen vrij duidelijk is waar te nemen. Bij de eerste 2 inspuitingen vindt in zooverre een stoornis plaats, dat in de voorgaande dagen de urine niet regelmatig werd uitgescheiden. Zoo ziet men bijv. op 27 en 28 Sept. resp. 8 en 17 gram suiker uitgescheiden, wat natuurlijk graphisch uitgedrukt, valsche toppen geeft. Waarschijnlijk moet van beide cijfers het gemiddelde worden genomen om het dichtst bij de waarheid te komen. Verder is bij de tweede inspuiting de fout gemaakt deze te spoedig op de eerste te doen volgen; dit geschiedde uit vrees, dat de werkzaamheid van de stof verloren zou gaan; beter ware het geweest, beide porties gelijktijdig in te spuiten. Toch blijkt ook wel, dat ook na deze inspuitingen een (hier relatief geringe) daling der *D*-uitscheiding plaats vindt, eenige dagen na de inspuiting nog waarneembaar. Verder is vooral na de tweede injectie wederom de tijdelijke verhooging van het *D* percentage waarneembaar, waardoor de *D/N* coefficient een sprong naar boven maakt.

Datum	Voeding	Urine Quantum	D %	D Totaal	N Totaal	D/N	Aceton	Opmerkingen
Sept. 25	150 gr. vleesch 10 » cake	292	3.6 %	10.6	3.89	2.7	—	De hond is loom, *geen* vraatzucht, en *geen* heftige dorst.
„ 26	»	214	5.1 „	10.9	3.616	3.3	—	
„ 27	200 gr. vleesch 10 » cake	150	5.3 „	8	2.41	3.—	—	
„ 28	idem	234	7.3 „	17	6.22	2.7	—	
„ 29	„	38 144	2.9 „ 7.4 „	1.1 10.6	1.9 3.14	3.3	—	Na het verloopen van de eerste 12 uren van het etmaal wordt 50 cc. pankreasserum den vorigen avond verkregen, en op 0—6° C. bewaard subcutaan ingespoten.
„ 30	„	186	6.1 „	11.3	4.27	2.6	—	
Oct. 1	„	100	8.6 „	8.6	1.99	4.3	—	Bij het begin van het nieuwe etmaal worden wederom 50 cc. van hetzelfde serum, dus 72 uur oud, subcutaan ingespoten.
„ 2	„	228	10.2 „	23.2	7.43	3.1	—	
„ 3	„	150	7.5 „	11.25	3.—	3.75	—	
„ 4	„	240	8.1 „	19.4	6.9	3.2	—	
„ 5	„	180	10.6 „	19	5.99	3.1	—	
„ 6	„	100 78	8.7 „ 9.1 „	8.7 7.1	3.5 3.25	2.5 2.2	— —	Na het verloopen van de eerste 12 uren van het etmaal wordt wederom subcutaan 120 cc. gedefibrineerd bloed den vorigen avond uit de pankreasvena verkregen onder secretine werking en koel bewaard, ingespoten. Meer eetlust!
„ 7	„	183	9.1 „	16.67	5.83	2.9	—	
„ 8	„	182	9.2 „	16.6	4.51	3.6	—	
„ 9	„	170	9 „	15.3	4.42	3.5	—	
„ 10	„	278	6.9 „	18.9	6.83	2.7	±	
„ 11	„	255	8 „	20.4	6.63	3.1	—	
„ 12	„	170 120	9.38	27.2	6.11	4.4	+	Na het verloopen van de eerste 12 uur van het etmaal worden 95cc. pankreasbloedserum; van den vorigen avond, koel bewaard, subcutaan ingespoten.
„ 13		200	11.1 „	22.2	5.84	3.8	++	Op den 13en October reeds weigert de hond alle voedsel, er had nooit honger bestaan.
„ 14		66	7 „	4.6	3.—	1.5	+++	
„ 15		68	10 „	6.8	2.56	3.6	++	
„ 16		224	10.6 „	23.7	5.42	4.—	+++	
„ 17		118 205	8.3 „ 7.5 „	9.79 15.3	4.41 3.15	2.2 4.9	+ ±	Na den 17en gaat het dier sterk achteruit, eet niet, en is niet tot opstaan te bewegen.
„ 18								
„ 19		58 78 136	5 „	2.9	1.62	1.7	±	
„ 21								Het dier wordt snel afgemaakt, nadat zich teekenen van algemeene verlamming ook van de kaakspier hadden voorgedaan.

Bewijzender zijn de resultaten van de derde en de vierde inspuiting. Hier blijft bij de derde injectie de *D*-uitscheiding gedurende 3 dagen beneden die, welke men uit de stijging van de vorige dagen zou verwachten. Later gaat de suiker uitscheiding en eveneens de urine-uitscheiding weer zeer snel de hoogte in. De veranderingen in *D* en *N* concentratie treden hier niet naar voren. De 4^e^ injectie veroorzaakt nog opvallender veranderingen. De totale *D* uitscheiding valt van 27 gram op 22 gram en 6 gram. De urine hoeveelheid daalt van ongeveer 300 tot 200 en 60. Het *D* percentage stijgt plotseling op meer dan 11 °/₀ en de *D*/*N* coefficient op 4,4, en 3,8 om later tot 1,5 te dalen. Hier hebben wij dus alle tevoren gesignaleerde veranderingen bij elkaar. Eenige zaken mogen hier echter niet uit het oog worden verloren: Ten eerste weigert de hond na 13 October bijna alle voedsel. Dit feit kan echter het resultaat niet alleen verklaren, daar 16 Oct. de normale suikeruitscheiding weer bereikt is.

Ten tweede, blijkt uit de tabel dat op 12 Oct. voor het eerst aceton in de urine voorkomt, wat zonder twijfel met andere veranderingen in de stofwisseling gepaard zal gaan. Ook dit kan echter het resultaat niet aantasten, omdat, toen het beest zeer sterk verminderde en sub finem vitae was (17 October), ook de acetonurie ging verminderen en ten slotte geheel verdween. Dit duidt er op, dat de spontane daling van de *D* uitscheiding sub finem vitae (een bekend verschijnsel), scherp te scheiden is van de na de inspuiting ontstane, daar hierbij integendeel groote hoeveelheden aceton werden uitgescheiden.

Wel dient hier het vermoeden te worden uitgesproken, dat de 4^e^ injectie vooral het proefdier in zijn toestand geschaad heeft, wat intusschen bij nader overleg niet zoozeer behoeft te verwonderen. Bij de sectie van het dier, werd een zeer sterke vermagering geconstateerd; er was geen lipaemie; van pankreasresten werd niets gevonden.

Een bevinding was merkwaardig. Bij het bezichtigen van de mondholte van het dier waren aan lipslijmvlies knollige tumoren opgevallen; bij de sectie bleek, dat zoowel aan de lippen als aan het sublinguale en buccale slijmvlies, deze grijswitte knobbeltjes aanwezig waren en wel symmetrisch geplaatst. Dit was vooral zeer duidelijk in het sublinguale slijmvlies; op de plaats van de uitvoergangen der speeksel klieren waren ze typisch symmetrisch aanwezig. Denkende aan het verband tusschen pankreas en speekselklieren, werd aan een vicarieerende hypertropie van speekselklieren gedacht. Bij mikroskopisch onderzoek evenwel bleek, dat geen klierweefsel, doch een sterke woekering van oppervlakte èpitheel (plaveiselephiteel) aanwezig was.

CONCLUSIES.

A. Het bloed uit de pankreas vena onder secretine werking verkregen bezit de eigenschap de totale suikeruitscheiding gedurende eenige dagen te verlagen, het suiker percentage echter tijdelijk te verhoogen. Het verhoogde percentage gaat parallel met een vermindering der urinesecretie.

B. Verder veroorzaakt het bloed in het algemeen een relatieve daling der *N* uitscheiding onmiddellijk na de inspuiting, later door een relatieve stijging gevolgd.

Deze bevindingen liggen geheel in den lijn van al hetgeen in vroegere publicaties werd medegedeeld, zoo is bijv. de verhooging van het *D* percentage na de inspuiting van bloed uit de pankreas vena volkomen in overeenstemming met het feit, dat de inspuiting van hetzelfde bloed bij normale honden eveneens tot glucosurie leidt. De *N* uitscheiding wordt daarentegen bij pankreasdiabetische honden in tegenovergestelden zin beïnvloed als bij normale.

Kritisch overzicht. Vergelijken wij onze uitkomsten met die van andere onderzoekers, dan wijken zij in niet onbelangrijke punten daarvan af. Het lag voor de hand, dat reeds spoedig, nadat de theorie van de interne secretie van het pankreas was opgesteld, gepoogd werd, door transfusie van bloed van gezonde honden bij honden, lijdende aan pankreasdiabetes, de ziekte in hevigheid te doen verminderen. Reeds in het begin poogden MINKOWSKI en HÉDON dit te doen, slaagden echter niet, wat een van de redenen was, die PFLÜGER in zijn oppositie stijfden. Later echter werden wel eenige positieve resultaten gepubliceerd o.a. door FORSCHBACH [1]), die met het toepassen der parabiose tusschen gezonde en diabetische honden, vermindering der suikeruitscheiding verkreeg. EHRMANN echter kreeg wederom met transfusie slechts negatieve resultaten. In den allerlaatsten tijd werden nog proeven in deze richting genomen door DRENNAN [2]) en HÉDON. [3]) DRENNAN verkreeg zeer sterke vermindering der suikeruitscheiding na intravenenze inspuiting van groote hoeveelheden normaal bloed. Het gezonde bloed was evenwel maar tot ± 12 uur na het verkrijgen er van bruikbaar; later had het zijne werking verloren, een bewijs volgens DRENNAN, dat de werkzame stof uiterst labiel is, en dat het resultaat *niet* aan de verdunning van het diabetische bloed te wijten kan zijn. HÉDON daarentegen, die door middel van vaat-

[1]) FORSCHBACH, Arch. f. exp. Path. u. Pharmat. Bd. IX, 1908.
[2]) DRENNAN, American Journal of Physiol. Vol. XXVIII, 1111.
[3]) HÉDON, Refer. Dr. v. HERWERDEN. Nederl. Tijdsch. v. Geneesk. 1913.

verbindingen tusschen diabetische en normale honden het effect der bloedtransfusie onderzocht, kan de vermindering der suikerafscheiding bij het diabetische dier, welke vaak wordt waargenomen, slechts aan de verdunning van het hyperglykaemische bloed toeschrijven, terwijl hij tevens aan de transfusie een sterken invloed toeschrijft op de niersecretie en wel in een vermindering van deze bestaande.

Onze uitkomsten onderscheiden zich in de eerste plaats van die van DRENNAN dat van een sterke labiliteit van het werkzaam bestanddeel in het pankreasbloed niets blijkt; tenminste na meer dan 20 uur na de bloedonttrekking kon nog werking worden waargenomen. Dit is wellicht slechts een quantitatief verschil, omdat theoretisch gesproken in het pankreasbloed meer werkzame stof aanwezig zal zijn, dan in de groote circulatie. Verder schijnt het mij absoluut onmogelijk, de beschreven uitkomsten aan bloedverdunning toe te schrijven; daartoe was in de eerste plaats, in de meeste gevallen de ingespoten hoeveelheid te klein, in de tweede plaats geschiedde de inspuiting subcutaan, zoodat slechts langzame resorptie plaats vond, en ten derde hield de werking te lang aan (gemiddeld 2 dagen). In overeenstemming met de proeven van HÉDON werd een invloed op de niersecretie gevonden, echter niet in die sterke mate, en zoodanig dat de resultaten er door zouden kunnen worden verklaard. Ten slotte werd ook constante beïnvloeding der N. uitscheiding geconstateerd.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN doet eene mededeeling over: *„De nitratie van toluol en zijne in de zijketen gechloorde derivaten.”*

(Medegedeeld in de vergadering van 30 Mei 1913).

De vraag, hoe de orienteerende invloed van een bepaalde groep zich wijzigt, wanneer in die groep substitutie plaats heeft, is nog grootendeels onbeantwoord gebleven. Gaat men de literatuur na, dan blijkt van eene systematische behandeling dezer vraag in het geheel geen sprake te zijn, en is men dus genoodzaakt, conclusies te trekken uit toevallig aanwezig materiaal. Dit scheen nu voorloopig tot het volgende resultaat te voeren. Orienteeren de bestanddeelen van eene meer complexe groep in denzelfden zin, dan doet dit het geheele complex ook. In het tegengestelde geval laat zich omtrent het orienteerend vermogen der complexe groep van te voren meestal weinig zeggen, hoewel ook hier uit de volgorde der substitutiesnelheden soms gevolgtrekkingen zijn te maken.

In benzylchloride b.v. is de zijketen uit CH_2 en Cl samengesteld, die beide, in de benzolkern zelf aanwezig, een nieuwe groep naar *p*-*o*-plaatsen richten; dit is ook het geval met benzylchloride. In benzoëzuur daarentegen is de zijketen uit CO en OH opgebouwd. Eerstgenoemd radicaal richt een nieuwe substituent naar de *m*-plaats, OH echter naar *p*-*o*-plaatsen en wel het sterkst van alle naar die plaatsen richtende groepen. Het is dus te verwachten dat de vervanging van OH door andere atomen of groepen een complex zal doen ontstaan, dat een nieuwen substituent ook naar *m*-plaatsen richt, zooals inderdaad voor benzamide, benzaldehyd, benzoëesters enz. is aangetoond. Omtrent verdere voorbeelden zij naar mijn werk: die directe Einführung [1]) enz. bl. 479 verwezen.

Daar het zeer gewenscht was, bovenstaanden regel aan een verdere toetsing te onderwerpen, werd door mij, in vereeniging met de heeren J. Vermeulen en W. J. de Mooy een onderzoek ter hand genomen omtrent de nitratie van benzyl-, benzal- en benzotrichloride, want hierbij had men het belangrijke voordeel, drie verschillende trappen van substitutie in de zijketen, wat betreft de nitratieproducten, te kunnen vergelijken, hetgeen bij geen enkele andere substitutie het geval is. Zou de regel streng gelden, dan ware te verwachten, dat in alle drie gevallen hoofdzakelijk *p*-*o*-producten ontstaan met slechts geringe hoeveelheden *m*-derivaat, evenals bij toluol. Daar bij de nitratie van chloorbenzol in 't geheel geen *m*-product ontstaat, ware zelfs te verwachten, dat bij de intrede van meerdere Cl-atomen in de methylgroep, het meta-gehalte van het nitratieproduct afneemt.

Omtrent de nitratie van genoemde drie verbindingen vindt men in de literatuur vermeld, dat benzylchloride bij nitratie *p*-*o*-derivaten geeft, daarentegen benzalchloride en benzotrichloride hoofdzakelijk het *m*-nitroproduct. Deze laatste opgave, van Beilstein en Kuhlberg [2]) afkomstig, is echter weinig bewijzend. Na de nitratie goten zij nl. in water uit, en zetten het olieachtig nitratieproduct direct in nitrobenzoëzuur om, waarbij het *m*-zuur verkregen werd. Brown en Gibson hebben reeds de opmerking gemaakt, dat bij het inbrengen van benzalchloride en benzotrichloride in het sterke salpeterzuur eerst benzaldehyd resp. benzoëzuur ontstaat en deze pas secundair genitreerd worden. En inderdaad toont de waterige vloeistof ook eene zeer krachtige chloorreactie. Wat de nitratie van benzalchloride betreft, heeft Hübner [3]) reeds aangetoond, dat bij nitratie en daarop volgende oxydatie *p*-nitrobenzoëzuur ontstaat.

1) Leipzig 1910
2) A. **146**, 334 (1868).
3) B. **6**, 805 (1873).

De moeielijkheid, waarop de vroegere onderzoekers gestuit zijn, dat tijdens de bewerkingen chloor wordt afgesplitst konden wij nu daardoor omgaan, dat aan het salpeterzuur azijnzuuranhydride werd toegevoegd. Hierdoor wordt het water, dat tijdens de nitratie ontstaat, gebonden vóór het ontledend op de Cl-verbindingen kan inwerken. Inderdaad was nu de hoeveelheid chloor, die afgesplitst werd, slechts zeer gering.

Ten einde vergelijkbare resultaten te verkrijgen, moesten nu natuurlijk ook toluol en benzylchloride op dezelfde wijze genitreerd worden.

Ziehier de verkregen resultaten.

Nitratie van toluol. 20 gr. gezuiverd toluol werden op 30° gebracht en daarbij langzaam een mengsel van 14 gr. reëel salpeterzuur en 20 gr. azijnzuuranhydride gevoegd. De reactie is zeer heftig; bij iederen invallenden druppel ontwaart men een knetterend geluid. De opwerking van het nitratieproduct geschiedde, zooals reeds door VAN DEN AREND [1]) is beschreven. Eveneens werd door middel van refractiemetingen aangetoond, dat het opgewerkte product vrij was van toluol en hooger genitreerde toluolen. Het resultaat, door middel der stolpuntsmethode gevonden is het volgende:

Temp.	% para	% ortho	% meta
+ 30°	37.3	57.7	4.4

Vergelijkt men hiermede de cijfers, die bij dezelfde temperatuur werden gevonden bij de nitratie van toluol zonder toevoeging van azijnzuuranhydride [2]):

Temp.	% para	% ortho	% meta
+ 30	36.8	58.8	4.4

dan blijkt het azijnzuuranhydride slechts een geringen invloed op de verhouding gehad te hebben, waarin de isomeren nitrotoluolen zich vormen.

Nitratie van benzylchloride. Bij 20 gr. gezuiverd benzylchloride, dat op 30° gebracht was, werd langzaam een mengsel van 10 gr. reëel salpeterzuur en 16 gr. azijnzuuranhydride gebracht. De vloeistof

1) R. 28, 414 (1909).

2) Versl. v. 27 Jan. '12, bl. 891.

blijft hierbij homogeen. De reactie gaat met sterke warmteontwikkeling gepaard, zoodat met ijs gekoeld moet worden om de temp. op + 30° te houden. Na afloop der nitratie wordt in water uitgegoten, in benzol opgenomen enz. Door eene Cl-bepaling werd bewezen, dat het verkregen nitratieproduct inderdaad nitrobenzylchloride was en de zuiverheid werden door refractiemeting geconstateerd.

De samenstelling van het nitratieproduct was:

Temp.	para	ortho	meta
30°	54.9	40.9	4.2

Nitratie van benzalchloride. 16 gr. gezuiverd benzalchloride werden langzaam in een mengsel van 30 reëel salpeterzuur en 15 gr. azijnzuuranhydride gedruppeld onder voortdurend krachtig roeren. De bewerking duurde ca. $^1/_2$ uur en de vloeistof werd met ijs afgekoeld, waardoor het gemakkelijk gelukte, haar op 10—20° te houden. Iedere toevoeging van benzalchloride doet de temp. verscheidene graden stijgen. Na afloop der nitratie werd in 200 cc. ijswater uitgegoten, in benzol opgenomen enz., ten slotte bij een drukking van ca. 1 mM. gedistilleerd. In de kolf bleef zeer weinig van een zwart residu achter.

Het distillaat krystalliseerde gedeeltelijk bij gewone temperatuur. De aldus gevormde krystallen bestonden uit m-nitrobenzalchloride. Ten einde de bestanddeelen van het vloeibaar gebleven deel (dat verreweg de overhand had) qualitatief te bepalen, werd het met geconcentreerd zwavelzuur op 50° verwarmd totdat de ontwikkeling van zoutzuurgas ophield, daarna met k-permanganaat geoxydeerd. Het zoo verkregen mengsel van nitrobenzoëzuren bleek voor een aanzienlijk gedeelte (ca. de helft) uit p-nitrobenzoëzuur te bestaan, doch bevatte ook o-nitrobenzoëzuur. Door middel van de smeltpuntsmethode werd de samenstelling van het nitratieproduct als volgt bepaald:

Temp.	para	ortho	meta
10-20°	42.9	23.3	33.8

Nitratie van benzotrichloride. Het benzotrichloride van KAHLBAUM bleek, niettegenstaande zijn kookpunt geheel constant was, toch in de kern gechloreerde bijmengselen te bevatten. Door driemaal herhaald

uitvriezen en centrifugeeren was een praeparaat te verkrijgen dat, na verzeeping tot benzoëzuur, geen spoor chloor meer bevatte (ook door eene CARIUS-proef aangetoond). Zijn stolpunt was toen op —5° gekomen. De nitratie van dit product werd als volgt uitgevoerd: Bij een mengsel van 30 gr. reëel salpeterzuur en 15 gr. azijnzuuranhydride werd langzaam 19.5 gr. benzotrichloride gedruppeld onder voortdurend krachtig roeren. Bij afkoeling met ijs was de temperatuur gemakkelijk tusschen 20 en 30° te houden. Na afloop der nitratie werd in ijswater uitgegoten en snel in benzol opgenomen; daarna de benzolische oplossing nog een paar maal met weinig water uitgewasschen. De waterige vloeistoffen gaven slechts eene zwakke reactie op chloor.

Na het afdistilleeren van het benzol bleef eene gele olie over, die bij eene drukking van ca. 1 mM. zonder ontleding te destilleeren was. Het distillaat had een chloorgehalte, overeenkomende met dat van nitrobenzotrichloride. Bij afkoeling werd het glasachtig, maar zette geen krystallen af. De stolpuntsmethode was hierdoor moeielijk aanwendbaar.

Daar de nitrobenzotrichloriden daarenboven onbekend zijn, en eenige voorloopige proeven ons leerden, dat hunne bereiding niet gemakkelijk is, werd besloten, het nitrobenzotrichloride te verzeepen tot nitrobenzoëzuur en het mengsel der nitrobenzoëzuren te analyseeren.

Hiertoe werden 10 gr. met 500 c.c. zoutzuur van 25°/₀ en 200 c.c. water overgoten en nu onder zoo krachtig roeren aan een opstijgenden koeler verhit, dat de zware olie niet op den bodem van het vat lag, maar geheel in fijne druppeltjes in de waterige vloeistof verdeeld was. Na ongeveer 3 uur koken is de vloeistof dan geheel helder geworden en slechts lichtgeel van kleur. Zij wordt nu afgekoeld, ten laatste in ijs; hierbij kristalliseert een belangrijk deel der gevormde zuren uit, waarvan wordt afgezogen. De moederloog wordt driemaal met aether uitgeschud. Na verdamping van den aether blijft eene witte massa achter, met geel gekleurde randen en van een eigenaardigen reuk. Ten einde het praeparaat daarvan te bevrijden, werden deze zuren in Ca-zouten omgezet, hunne oplossing met aether en benzol uitgeschud en de zuren weder teruggewonnen. Zij werden nu met de afgezogen hoeveelheid gemengd en in het apparaat van EYKMAN in een vacuum van circa 1 mM. gesublimeerd. Het verkregen zuurmengsel was nagenoeg kleurloos en reukeloos. Gewicht 12.8 gr., theor. hoeveelheid 16.7 gr.

Bij qualitatief onderzoek bleek het hoofdzakelijk uit m-nitrobenzoezuur te bestaan, met aanzienlijke hoeveelheden p-zuur en eene kleine hoeveelheid van een zuur, dat een uiterst gemakkelijk oplos-

baar Ba-zout had en dat in fraaie naalden kristalliseerde en dus aanvankelijk voor o-nitrobenzoëzuur werd gehouden. Bij nader onderzoek bleek het evenwel o-chloorbenzoëzuur te zijn, daar het qualitatief sterk op chloor reageerde, bij 135° smolt, blijkens titratie het mol. gew. van laatstgenoemd zuur had, bij de mengproef met o-nitrobenzoëzuur een sterk verlaagde temperatuur toonde, met o-chloorbenzoëzuur daarentegen op 135° bleef, en zich met waterdamp liet overdistilleeren. Bij de verzeeping van o-nitrobenzotrichloride schijnt dus de nitrogroep door chloor te worden vervangen; want o-nitrobenzoëzuur zelf verdroeg koken met zoutzuur van dezelfde concentratie en hoeveelheid, zonder verandering te ondergaan.

De quantitatieve samenstelling van het zuurmengsel werd nu uit de stollijnen m-p-zuur en de ternaire stollijn: eutecticum m-p- + o-chloorbenzoëzuur bepaald, aannemende, dat er geen o-nitrobenzoëzuur in aanwezig is, dat trouwens qualitatief ook niet gevonden werd.

Zoo werd in twee proeven gevonden:

temp.	para	ortho	meta
20—30°	27.4	7.0	65.6
	30.0	6.7	63.3
gem.	28.7	6.8	64.5

hetgeen, gegeven de moeilijkheid van dit onderzoek, eene voldoende overeenstemming is te achten.

Conclusies.

In onderstaande tabel is de samenstelling der nitratieproducten van toluol en zijne in de zijketen gechloorde derivaten, die op analoge wijze zijn verkregen, vergeleken.

Naam	para	ortho	meta
toluol	36.8	58.8	4.4
benzylchloride	54.9	40.9	4.2
benzalchloride	42.9	23.3	33.8
benzotrichloride	28.7	6.8	64.5

De in het begin dezer verhandeling opgestelde regel gaat dus door bij de invoering van het eerste chlooratoom in de zijketen van toluol; bij de nitratie van chloorbenzol ontstaat 70°/₀ para- en 30°/₀ *o*-nitrochloorbenzol; in overeenstemming daarmede is dat de hoeveelheid *p*-nitroproduct in het genitreerde benzylchloride grooter is, dan in het genitreerde toluol, omgekeerd die van *o*-nitroproduct kleiner.

Zoodra echter het tweede chlooratoom in de toluol-zijketen wordt ingevoerd, verandert het type van het nitratieproduct volledig; de hoeveelheid meta-isomeer is nu, hoofdzakelijk ten koste van het ortho-isomeer geweldig toegenomen. Daardoor nadert het substitutietype tot dat van eene naar meta-plaatsen dirigeerende groep. Bij de invoering van het derde chlooratoom treedt dit nog duidelijker op, daar nu in het nitratieproduct de *m*-verbinding quantitatief overweegt.

Indien men de samenstelling van de nitratieproducten van benzalchloride en benzotrichloride, met die van de nitratieproducten van benzaldehyd en benzoëzuur vergelijkt, komt evenwel de invloed van chloor als *p*-*o*-richtende substituent te voorschijn:

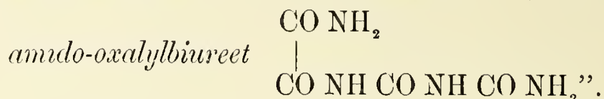
Naam	para	ortho	meta	Naam	para	ortho	meta	
benzalchloride	42.9	23.3	33.8	benzotrichloride	28.7	6.8	64.5	30°
benzaldehyd	—	>30	<70	benzoëzuur	1.2	22.3	76.5	

Want bij benzaldehyd is de hoeveelheid *m*-nitroverbinding, ofschoon deze niet juist bepaald is, zeker veel grooter dan bij benzalchloride, waarbij wederom de som van ortho + paraverbinding veel grooter is dan voor benzaldehyd, zoodat de groep CCl_2 meer naar *p*-*o*-plaatsen richt dan de groep CO.

In benzoëzuur heeft men de naar *m*-plaatsen richtende CO-groep gecombineerd met de sterk naar *p*-*o*-plaatsen richtende OH-groep. Hoewel ook dit niet met zekerheid is bewezen, is toch wel waarschijnlijk, dat bij de nitratie van phenol meer *o*- dan *p*-nitrophenol ontstaat. Wordt nu CO . OH vervangen door CCl_2 . Cl, dan heeft men vooreerst, wegens de vervanging van CO door CCl_2, te verwachten dat er meer *p*-*o*-isomeren zullen ontstaan; daar echter OH sterker naar *p*-*o*-plaatsen richt dan Cl, moet de hoeveelheid dier isomeren niet zoo sterk overwegen; en daar bij de nitratie van chloorbenzol veel meer *p*-, dan *o*-verbinding ontstaat, moet de vervanging van OH door Cl eene vermeerdering in de hoeveelheid *p*-verbinding tengevolge hebben. Inderdaad blijkt een en ander het geval te zijn.

Amsterdam, Juni 1913. *Chem. Lab. d. Universiteit.*

Scheikunde. — De Heer Franchimont biedt eene mededeeling aan van den Heer J. Th. Bornwater: „*Over de synthese van amido-oxalylbiureet*



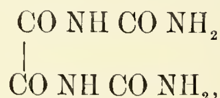
$$\begin{array}{l} CO\,NH_2 \\ | \\ CO\,NH\,CO\,NH\,CO\,NH_2 \end{array}$$ ”.

(Mede aangeboden door den Heer P. van Romburgh).

In 1911 heb ik aangetoond, dat oxalyldiureïde niet identiek is met de door Grimaux (Bull. 32 (1879) p. 120) bij verhitting van parabaanzuur met ureum verkregen verbinding, die abusievelijk in de Duitsche litteratuur oxalyldiureïde genoemd wordt, ofschoon Grimaux haar terecht, „amide d'un acide oxalylbiurétique” noemt.

De stof van Grimaux vertoont biureetreactie en geeft, na oplossen in verdunde kaliloog, ammoniakontwikkeling in de koude en na aanzuren met azijnzuur een kristallijn praecipitaat.

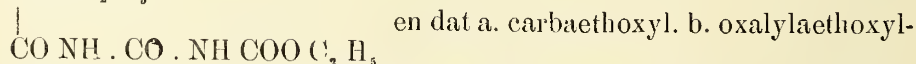
In de Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 46 pag. 1404 bespreken H. Biltz en E. Topp dit oxalyldiureïde



$$\begin{array}{l} CO\,NH\,CO\,NH_2 \\ | \\ CO\,NH\,CO\,NH_2, \end{array}$$

verkregen door de werking van oxalylchloride met ureum en houden dit voor identiek met het „amide d'un acide oxalylbiurétique” $\begin{array}{l} CO\,NH_2 \\ | \\ CO\,NH\,CO\,NH\,CO\,NH_2 \end{array}$ van Grimaux. Nu heb ik getracht deze verbinding synthetisch te bereiden om daarmede aan te kunnen toonen dat dit lichaam verschillend is van het ware oxalyldiureïde.

Zooals reeds vroeger kon worden aangetoond ontstaan bij de werking van oxalylchloride met amiden en amidachtige lichamen, die primaire amidfunctie bezitten, wanneer gekookt wordt in droog benzol, in de meeste gevallen de correspondeerende carbonylderivaten. Op grond van deze ervaring mocht dus verwacht worden, dat wanneer men op gelijke wijze oxalylchloride met oxaminezuren aethylester en aethylurethaan in aequimoleculaire hoeveelheden laat werken een lichaam zou kunnen ontstaan van de samenstelling



$\begin{array}{l} CO\,OC_2\,H_5 \\ | \\ CO\,NH\,.\,CO\,.\,NH\,COO\,C_2\,H_5 \end{array}$ en dat a. carbaethoxyl. b. oxalylaethoxylureum genoemd zou kunnen worden. Dit lichaam bleek inderdaad naast andere producten te ontstaan, met een opbrengst van 10 % van de theoretische, en kristalliseerde na herhaaldelijk omkristalliseeren uit droog aethylacetaat in fraaie glanzende naaldjes met smelt-

punt 152°, waarvan de analyseresultaten volkomen overeenstemden met de theoretische.

Uit water kon het niet omgekristalliseerd worden daar dan ontleding tot oxaluurzuur optrad.

Werd dit lichaam opgelost in absoluten alcohol en door deze oplossing onder koeling met ijs droog ammoniakgas geleid, dan scheidde zich een fijne poedervormige stof af, die volgens hare vormingswijze en analyse gehouden kon worden voor het amido-oxalylbiureet en in eigenschappen geheel overeenkwam met het „amide d'un acide oxalylbiurétique" van Grimaux.

Dit amido-oxalylbiureet vertoonde ook de zoogenaamde biureetreactie, loste in alkali op onder ammoniakontwikkeling en gaf dan na aanzuren met azijnzuur een kristallijn praecipitaat, hetzij zooals Ponomarew (Ber. d. D. ch. G. 18 p. 982) aangeeft van het zure kaliumzout van het allantoxaanzuur, hetzij volgens Biltz en Topp van het kaliumzout van het oxaluurzuur.

Bij gebrek aan voldoend materiaal kon dit niet nader opgehelderd worden.

Hieruit mag dus besloten worden, dat de door Grimaux verkregen stof en het synthetisch verkregen amido-oxalylbiureet als identiek beschouwd kunnen worden.

Het lijkt mij echter wenschelijk ter verkrijging der zoogenaamde biureetreactie, eerst de sterk verdunde kopersulfaatoplossing toe te voegen en daarna eene hoogstens 15 $^0/_0$ KOH-oplossing.

Biltz en Topp voeren deze reactie in omgekeerde volgorde uit, waardoor de mogelijkheid zich kan voordoen, dat de stof reeds gedeeltelijk tot ontleding is overgegaan alvorens de kopersulfaatoplossing wordt toegevoegd en waardoor dus de biureetreactie meer of minder sterk zal optreden. Ook nemen zij een KOH-oplossing van s.g. 1.3, die snellere ontleding zal veroorzaken. Ik heb daartoe deze reactie bij het biureet zelf, bij het volgens mij bereide amido-oxalylbiureet en bij de stof van Grimaux onderling vergeleken en de kleuring getoetst aan de Code des couleurs van Klincksieck en Valette.

Werden de verschillende reagentia snel toegevoegd, dan werd in alle drie gevallen steeds de violetroode kleur 596 verkregen, ook wanneer eerst de KOH-oplossing en dan het kopersulfaat werd toegevoegd. In het laatste geval was echter na 5 minuten de kleur veranderd bij amido-oxalylbiureet met KOH s. g. 1.1 tot 566, met KOH s. g. 1.3 tot 541; bij de stof van Grimaux met KOH s. g. 1.1 tot 561, met KOH s. g. 1.3 tot 528 D; terwijl in het eerste geval (eerst $CuSO_4$ dan KOH) na 5 minuten zoowel bij de volgens mij

bereide als bij de stof van GRIMAUX met KOH s.g. 1.1 verandering tot 571, met KOH s. g. 1.3 tot 546 plaats greep.

Ten slotte meen ik nog de aandacht te moeten vestigen op het verschil in resultaten door BILTZ en TOPP verkregen bij de reductie met joodwaterstof. Bij het oxalyldiureïde verkregen zij hydantoïne, bij de stof van GRIMAUX een lichaam van de empirische samenstelling $C_4H_5O_3N_3$, waaraan zij echter geen bepaalde structuur hebben kunnen geven. Onmogelijk is het evenwel niet, dat zij hier uramil in handen hebben gehad, dat gelijke empirische samenstelling bezit, zich boven 270° begint te ontleden en ook zoogenaamde zouten vormt. Kent men aan de stof van GRIMAUX de formule van het amido-oxalylbiureet toe, dan laat zich de vorming van uramil even gemakkelijk verklaren als de vorming van hydantoïne uit oxalyldiureïde.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt eene mededeeling aan van den Heer P. J. H. v. GINNEKEN: „*Economische uitlooging.*"

(Mede aangeboden door den Heer VAN ROMBURGH).

Eene economische uitlooging vordert het bereiken van een voldoenden graad van uitlooging bij gebruik van zoo weinig mogelijk oplosmiddel, met de eenvoudigste hulpmiddelen en in den kortst mogelijken tijd.

Nemen wij als gegeven aan eene massa $R + Saq$, bestaande uit eene in water[1]) onoplosbare stof R en uit een waterige oplossing der in water oplosbare stof S. Een bepaalde hoeveelheid dezer massa moet op de meest economische wijze met water worden uitgeloogd.

Wij stellen ons voor, dat de oplossing aan de vaste stof capillair, door absorptie, door insluiting in doorlaatbare wanden of op andere wijze niet-chemisch gebonden is; en tevens, dat bij de uitlooging het volume der op deze wijze aan de vaste stof gebonden vloeistof niet verandert.

Wij stellen dit volume der „gebonden vloeistof" in een bepaalde gewichtshoeveelheid der oorspronkelijke massa gelijk aan v.

Door V stellen wij voor: het volume van het water (resp. van de oplossing), dat op een bepaalde gewichtshoeveelheid der oorspronkelijke massa in elke uitloogingsperiode wordt toegevoegd. Wij nemen bij de volgende beschouwingen aan, dat ook dit volume bij de uitlooging niet verandert door het opnemen der stof S. De na elke periode verkregen oplossing heeft dus ook het volume V. Deze

[1]) Alles geldt mutatis mutandis voor een willekeurig oplosmiddel.

veronderstelling zal (evenals die omtrent v) voor grootere concentraties slechts ruw benaderend zijn; men zal zich dus voor elk geval rekenschap moeten geven van de grootte der afwijking en van den invloed daarvan op de verkregen uitkomsten. Wij stellen $\frac{V}{v} = x$.

Door b_0 wordt voorgesteld: de concentratie [1]) (uitgedrukt in grammen per 100 ccm.) de stof S in de gebonden vloeistof der oorspronkelijke massa, door b_1, b_2, ... b_n: de correspondeerende concentraties gedurende resp. na de uitlooging:

Door $U = \frac{b_0}{b_n}$: de uitloogingsgraad, welke aangeeft, hoeveel maal door de uitlooging de concentratie in de gebonden vloeistof kleiner geworden is;

door a_0: de concentratie der uit het geheele proces resulteerende oplossing;

door $a_1\, a_2 \ldots a_{n-1}$: de concentraties van de oplossingen, die bij de verschillende uitloogingsperioden worden verkregen.

Bunsen [2]) heeft aangetoond, dat bij het uitwasschen van een neerslag met water, na n uitwasschingen met telkens een volume V, wordt verkregen de uitloogingsgraad:

$$U = \left(1 + \frac{W}{nv}\right)^n \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

waarin $W = nV$ het totale volume van het toegevoegde water aangeeft.

Verder toont hij aan, dat de hoeveelheid water, welke noodig is ter bereiking van een bepaalden uitloogingsgraad kleiner wordt en tot een grenswaarde nadert, naarmate men het water telkens in kleinere hoeveelheden toevoegt. Men vindt als grenswaarde voor U:

$$U = e^{\frac{W}{v}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

Willen wij nu verder gaan en trachten een grooteren uitloogingsgraad te verkrijgen, dan zullen wij ook de massa zelve in kleinere hoeveelheden moeten verdeelen en het tegenstroomprinciep toepassen. Bunsen neemt bij zijne berekening aan, dat na elke toevoeging van water de gebonden vloeistof en het toegevoegde water homogeen worden gemengd. Dit is practisch meestal niet het geval. Wij zullen

---

1) In het vervolg van dit artikel zal, indien niet uitdrukkelijk anders vermeld, onder concentratie worden verstaan: gram % ccm.

2) Lieb. Ann. **148**, 269 (1868). De grootheid v is door Bunsen eenigszins anders gedefinieerd, dan hierboven is geschied.

echter nog bij de eerstvolgende beschouwing aan deze veronderstelling vasthouden, om eenige algemeene gegevens af te leiden.

Discontinue uitlooging volgens het tegenstroomprinciep, bij zeer groote uitloogsnelheid of zeer langen duur der uitlooging.

Laat ons aannemen, dat het proces op de bekende wijze in gang is. In elke uitloogingsperiode heeft menging plaats van bepaalde hoeveelheden der massa (met vloeistofvolume v) met een bepaald volume oplossing (resp. water) V, waarna filtratie volgt.

Plaatsen wij de concentraties der te vermengen hoeveelheden onder elkaar op volgende wijze:

$$\begin{array}{cccccccccc} & b_0 & b_1 & b_2 & \ldots & \ldots & b_{n-2} & b_{n-1} & b_n \\ a_0 & a_1 & a_2 & a_3 & \ldots & \ldots & a_{n-1} & a_n = 0 & \end{array}$$

Heeft nu de uitlooging plaats gehad, en wordt daarna gefiltreerd, dan zullen de concentraties der achtergebleven uitgeloogde hoeveelheden en der bijbehoorende filtraten kunnen worden weergegeven door:

$$\begin{array}{ccccccccc} b_0 & b_1 & b_2 & b_3 & \ldots & \ldots & b_{n-1} & b_n & \\ & a_0 & a_1 & a_2 & \ldots & \ldots & a_{n-2} & a_{n-1} & a_n = 0 \end{array}$$

Een verplaatsing der symbolen b elk een plaats naar rechts, en der symbolen a elk een plaats naar links doet weer den eersten toestand ontstaan.

Wij kunnen nu voor het eerste element der reeks opschrijven de vergelijking:

$$vb_0 + Va_1 = vb_1 + Va_0$$

of

$$b_0 + xa_1 = b_1 + xa_0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Voeren wij nu in de veronderstelling, dat vóór de filtratie de volkomen evenwichtsinstelling wordt afgewacht, dan volgt $a_0 = b_1$, $a_1 = b_2$ enz., zoodat de bovenstaande vergelijking wordt:

$$b_0 + xb_2 = (1+x)\, b_1$$

verder volgt:

$$b_1 + xb_3 = (1+x)\, b_2$$

$$\ldots\ldots\ldots$$

$$b_{n-2} + xb_n = (1+x)\, b_{n-1}$$

$$b_{n-1} \qquad = (1+x)\, b_n$$

Uit deze n vergelijkingen kan men $b_1, b_2 \ldots b_{n-1}$ elimineeren, waarna een betrekking tusschen b_0, b_n en x overblijft, welke kan worden geschreven:

$$\frac{b_0}{b_n} = U = 1 + x + x^2 + \ldots + x^n = \frac{x^{n+1} - 1}{x - 1} \quad . \quad . \quad . \quad (A)$$

Uit deze uitdrukking voor U kan worden afgeleid:

Is n constant, dan neemt U onbepaald toe met x.

Is x constant en > 1 : U neemt onbepaald toe met n.

Is x constant en < 1 : U neemt toe met n, doch is maximaal $\frac{1}{1-x}$

Houdt men V constant: dan neemt x af bij toename van n; doch is minimaal gelijk aan $1 - \frac{1}{U}$.

Bij de meest gunstige condities moet dus, om eene massa met vloeistofvolume v uit te loogen tot een uitloogingsgraad U, een volume water worden toegevoegd $\geq \frac{b_0 - b_n}{b_0} v$.

Op de in de praktijk gebruikelijke methoden kan echter de voor U gevonden uitdrukking in 't algemeen niet worden toegepast.

Vermengt men eene massa, welke op de eene of andere niet-chemische wijze eene oplossing gebonden houdt met eene meer verdunde oplossing, dan zullen deze oplossingen zich niet terstond mengen, daar in 't algemeen dezelfde kracht, die de eerste vloeistof gebonden hield, zich tegen de onmiddellijke menging zal verzetten. Zoolang niet volkomen evenwicht is ingetreden, zullen dus twee lagen blijven bestaan, en de evenwichtsinstelling zal plaats hebben, doordat de opgeloste stof S van de eene meer geconcentreerde laag in de andere diffundeert. In dezen zin is elk uitloogingsproces een diffusieproces.

Wij nemen aan, dat de gewichtshoeveelheid der stof S, welke in een klein tijdsdeel dt uit het volume v in het volume V overdiffundeert, kan worden voorgesteld op de volgende wijze:

$$ds = KO\,(b - a)\,dt, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

waarin K voorstelt de hoeveelheid der stof S, welke in de tijdseenheid per eenheid van oppervlak en per eenheid van (constant) concentratieverschil overgaat; O stelt voor het oppervlak der scheidingslaag tusschen de beide vloeistofvolumina, $b - a$ geeft aan het (gedurende den tijd dt constante) concentratieverschil [1].

Wij onderscheiden nu de volgende drie gevallen:

I. Discontinue uitlooging volgens het tegenstroomprinciep met een beperk aantal volumes, welke t. o. der concentratie homogeen zijn.

II. Semicontinue uitlooging volgens het tegenstroomprinciep met

[1]) Cf. noot 1 bladz. 193.

een beperkt aantal volumens, welke t. o. der concentratie homogeen zijn.

III. Continue uitlooging volgens het tegenstroomprinciep met een zeer groot aantal t. o. der concentratie homogene lagen.

I. Discontinue uitlooging volgens het tegenstroomprinciep.

Wij hebben deze werkwijze boven (bladz. 194) reeds omschreven. Slechts wordt nu met de filtratie niet gewacht, totdat het evenwicht is ingetreden.

Beschouwen wij de concentratieveranderingen in één element gedurenden den eindigen duur eener uitloogingsperiode.

In het eerste element hebben wij vóór de diffusie de concentraties b_0 en a_1, daarna b_1 en a_0. Dit geeft weer aanleiding tot de vergelijking

$$b_0 + xa_1 = b_1 + xa_0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

Wij kunnen nu nog eene betrekking vinden tusschen dezelfde grootheden, indien wij nagaan, hoe de begin- en eindtoestand gedurende den diffusietijd Δt in elkaar overgaan.

De hoeveelheid der stof *S*, welke in een klein tijdsdeel *dt* van de eene laag in de andere overgaat, kan op drie wijzen worden uitgedrukt:

$$ds = KO\,(b-a)dt = -\,vdb = Vda \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

Uit de twee laatste leden dezer gelijkheid volgt:

$$da = -\frac{1}{x}\,db.$$

Integratie van de beide leden dezer vergelijking over den tijd $t = 0$ tot $t = t'$, waarbij $0 < t' < \Delta t$ en waarbij $b_{t=0} = b_0$ en $a_{t=0} = a_1$ levert de vergelijking

$$a - a_1 = -\frac{1}{x}\,(b - b_0),$$

waaruit volgt

$$b - a = \frac{x+1}{x}\,b - p,$$

waarin

$$p = a_1 + \frac{1}{x}\,b_0.$$

Substitueeren wij deze waarde voor $b-a$ in het tweede lid der gelijkheid (5), dan volgt uit het tweede en derde lid na omwerking de vergelijking:

$$\frac{db}{b-\frac{x}{x+1}p}=-\frac{KO}{v}\cdot\frac{x+1}{x}\,dt$$

waarin $\frac{KO}{v}\cdot\frac{x+1}{x}$ onafhankelijk is van den tijd.

Integratie levert:

$$b-\frac{x}{x+1}p=e^{C}\times e^{-\frac{KO}{v}\cdot\frac{x+1}{x}t}.$$

Bedenkt men weer, dat $b_{t=0}=b_0$, dan volgt

$$b-\frac{x}{x+1}p=\left(b_0-\frac{x}{x-1}p\right)e^{-\frac{KO}{v}\cdot\frac{x+1}{x}t}.$$

Substitueert men nu voor t, Δt en voor b de overeenkomstige waarde b_1 en vervangt men bovendien p weer door $a_1+\frac{1}{x}b_0$ dan volgt na omwerking en inachtneming van (3)

$$b_0-a_1=(b_1-a_0)\,e^{\frac{KO}{v}\cdot\frac{x+1}{x}\Delta t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad , \quad . \quad (6)$$

Voor elk element der uitloogbatterij hebben wij dus twee vergelijkingen (3 en 6). Bevat de batterij n elementen, dan kunnen wij stellen $\Delta t=\frac{t_n}{n}$, wanneer t_n den totalen uitloogtijd eener hoeveelheid der massa voorstelt.

Wij vinden dus te zamen de volgende $2n$ vergelijkingen:

$$\left.\begin{array}{l} b_0+xa_1=b_1+xa_0 \\ \ldots\ldots\ldots \\ b_{n-2}+xa_{n-1}=b_{n-1}+xa_{n-2} \\ b_{n-1}\qquad\;\;=b_n\;\;+xa_{n-1} \end{array}\right\}(3) \qquad \left.\begin{array}{l} b_0-a_1=(b_1-a_0)K' \\ \ldots\ldots\ldots \\ b_{n-2}-a_{n-1}=(b_{n-1}-a_{n-2})K' \\ b_{n-1}\qquad\;\;=(b_n\;\;-a_{n-1})K' \end{array}\right\}(6)$$

waarin $K'=e^{\frac{KO}{v}\frac{x+1}{x}\cdot\frac{tn}{n}}$.

Elimineert men hieruit $a_0, a_1, a_2 \ldots . a_{n-1}$, dan blijven over n vergelijkingen, die aldus kunnen worden geschreven:

$$\left.\begin{array}{l} pb_0-(p+q)b_1+qb_2=0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ pb_{n-2}-(p+q)b_{n-1}+qb_n=0 \\ -pb_{n-1}+(q+K'-1)b_n=0 \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

waarin

$$q=K'x+1=xe^{\frac{KO}{v}\cdot\frac{x+1}{x}\cdot\frac{t_n}{n}}+1 \qquad .$$

$$p = K' + x = e^{\frac{KO}{v} \cdot \frac{x+1}{x} \frac{t_n}{n}} + x$$

Eliminatie van de $n-1$ waarden $b_1 \ldots . b_{n-1}$, levert na omwerking de betrekking:

$$\frac{b_0}{b_n} = U = \frac{x\left(\frac{q}{p}\right)^n - 1}{x-1} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (I)$$

Telt men de vergelijkingen (3) bij elkaar op, dan volgt:

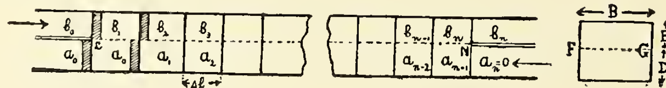
$$b_0 - b_n = x a_0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

Is dus b_0 bekend, en b_n uit (I), dan kan uit (8) ook a_0 worden berekend.

Is KO (resp. t_n) zeer groot, dan wordt $\frac{q}{p} = x$, zoodat dan voor U de uitdrukking wordt gevonden, welke wij vroeger voor zeer groote diffusiesnelheid (resp. langen uitloogduur) hebben afgeleid.

De bespreking van de gevonden uitdrukking zal hieronder geschieden in verband met de resultaten voor de andere werkwijzen.

Een uitloogingsproces, dat continu geleid wordt, kan op de volgende wijze in een vorm worden gebracht, welke mathematische formuleering mogelijk maakt [1]).



1a. 1b.

De ruimte, waarvan fig. 1a de langsdoorsnede, fig. 1b de dwarsdoorsnede weergeeft, is door een vlak LN (resp. FG) in twee deelen verdeeld. In de bovenste ruimte beweegt zich de uit te loogen massa van links naar rechts (wij noemen deze richting positief), in de onderste beweegt zich de uitloogvloeistof in de tegengestelde richting. De wand LN (resp. FG) welke de beide vloeistoflagen scheidt, komt in de werkelijkheid overeen òf met een grenslaag tusschen twee vloeistoflagen òf met een werkelijk bestaanden doorlaatbaren wand. De afmetingen van het geheel worden zoo gekozen, dat de grootte van het oppervlak $LNFG$ gelijk is aan de oppervlakte van de werkelijke scheidingslaag tusschen de beide vloeistofvolumina, en dat de volumina van de bovenste en onderste ruimte zich verhouden als $v : V$. (Het volume der in de massa aanwezige onoplosbare stof R, wordt dus niet in aanmerking genomen). Uit deze inrichting

[1]) Cf. noot 1 bladz. 200.

volgt, dat de voortbewegings-snelheid van uit te loogen massa en uitloogvloeistof gelijk zijn [1]).

II. *Semicontinue uitlooging volgens het tegenstroomprinciep.*

Wij denken ons, zooals in fig. 1*a* is aangegeven, de geheele ruimte door vlakken loodrecht op de lengterichting verdeeld in een eindig aantal (n) gelijke deelen, welker lengte Δl is.

In elk der aldus gevormde afdeelingen is de vloeistof homogeen t. o. der concentratie. Een kleine hoeveelheid vloeistof, welke van de eene afdeeling in eene andere vloeit, zal terstond met de daarin aanwezige vloeistof homogeen worden vermengd. De toestand is in het geheele toestel stationnair; de concentratie is dus in elke afdeeling constant en wordt door de ingeschreven letters aangeduid.

Denken wij ons het proces in gang. De massa wordt voortbewogen met een snelheid $\frac{dl}{dt}$, de uitloogvloeistof heeft de snelheid $-\frac{dl}{dt}$. Beschouwen wij de afdeelingen, waarin de concentratie b_1 en a_0 is.

De hoeveelheid der stof S, welke in den kleinen tijdsduur dt door den scheidingswand van $[b_1]$ [2]) in $[a_0]$ overgaat, (ds), kan weer op drie wijzen worden uitgedrukt. Daar immers b_1 constant is, moet ds ook gelijk zijn aan het verschil der hoeveelheden der stof S, welke in den tijd dt $[b_1]$ binnenstroomen en verlaten; hetzelfde geldt voor $[a_0]$. Men vindt op deze wijze:

$$ds = KB \Delta l\,(b_1 - a_0)\,dt = BE\frac{dl}{dt}\,dt\,(b_0 - b_1) = BD\frac{dl}{dt}\,dt\,(a_0 - a_1) \qquad (9)$$

Stelt men $\frac{dl}{dt} = \frac{n\Delta l}{t_n}$, waarin t_n den totalen uitloogtijd der massa voorstelt, en bedenkt men dat $\frac{D}{E} = \frac{V}{v} = x$ en dat kan worden geschreven $\frac{K \,.\, B \,.\, \Delta l}{EB\Delta l} = \frac{KO}{v}$, dan volgt:

$$\frac{KO}{v}(b_1 - a_0) = (b_0 - b_1)\frac{n}{t_n} = x\,(a_0 - a_1)\frac{n}{t_n} \quad . \; . \; . \quad (10)$$

Op dezelfde wijze kunnen worden afgeleid $2\,(n-1)$ andere vergelijkingen (10), welke op de andere afdeelingen betrekking hebben.

Men vindt nu uit deze vergelijkingen op analoge wijze als bij de diocontinue uitlooging:

---

1) Cf. noot 1 bladz. 202.

2) Met $[b_1]$ wordt bedoeld de afdeeling, waarin de concentratie b_1 is.

$$\frac{b_0}{b_n} = U = \frac{x\left(\frac{q}{p}\right)^n - 1}{x - 1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (II)$$

waarin

$$q = \frac{KO}{v} + \frac{n}{t_n}$$

$$p = \frac{1}{x}\frac{KO}{v} + \frac{n}{t_n}$$

Deze uitdrukking vertoont dus overeenkomst met die der discontinue uitlooging. q en p hebben echter een geheel andere waarde.

Uit de vergelijkingen (10) kan door optelling weer worden afgeleid:

$$b_0 - b_n = xa_0, \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (8)$$

waardoor a_0 in b_0 en b_n (resp. U) is uitgedrukt.

Tevens kan uit de vergelijkingen (10) worden afgeleid een algemeene uitdrukking voor de concentraties b.

Deze uitdrukking heeft den vorm:

$$\frac{b_y}{b_n} = \frac{x\left(\frac{q}{p}\right)^{n-y} - 1}{x - 1}$$

waarin y het getal aangeeft, dat als index bij de concentraties b geschreven wordt. Met behulp dezer vergelijking is het mogelijk een figuur te teekenen, welke het verloop der concentraties b bij de semicontinue uitlooging aangeeft.

III. *Continue uitlooging volgens het tegenstroomprincipe.*

Men gaat van de semicontinue uitlooging tot de continue over door n zeer groot en Δl zeer klein te nemen.

Op dezelfde wijze als bij de semicontinue uitlooging vindt men hier:[1])

$$ds = KB\,\Delta l_b\,(b_1 - a_0)\,dt = BE\frac{dl}{dt_b}\,dt\,(b_0 - b_1) = -\,BD\frac{dl}{dt_a}\,dt\,(a_0 - a_1)\,. \quad (12)$$

waarin

$$\frac{dl}{dt_b} = -\frac{dl}{dt_a} \quad \text{en} \quad \Delta l_b = -\,\Delta l_a.$$

Vervangen we algemeen $b_1 - a_0$ door $b - a$, als veranderlijke grootheden afhankelijk van l en schrijven wij

---

[1]) Eene afleiding, welke in princiep met de hier gevolgde overeenkomt, is gegeven door VAN LOON (Tijdschrift der Algemeene Technische Vereeniging v. B. en R. 1911—1912 p. 231). De uitvoering is echter m. i. niet geheel juist. Dit belet niet, dat in het aangehaalde artikel verschillende zeer juiste en nieuwe opmerkingen over dit onderwerp worden medegedeeld.

$$b_0 - b_1 = -\frac{db}{dl}\,\Delta l_b$$

en

$$a_0 - a_1 = \frac{da}{dl}\,\Delta l_a$$

en substitueeren wij

$$\frac{K}{E} = \frac{KO}{v} \quad ; \quad \frac{K}{D} = \frac{KO}{V} \quad \text{en} \quad \frac{D}{E} = x$$

dan volgt:

$$\frac{KO}{v}(b-a) = -\frac{dl}{dt_b} \cdot \frac{db}{dl} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

$$\frac{KO}{V}(b-a) = \frac{dl}{dt_a} \cdot \frac{da}{dl} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

$$\frac{db}{dl}\,dl = x\,\frac{da}{dl}\,dl$$

De laatste vergelijking levert door integratie der beide leden:

$$a = \frac{1}{x}\,b + const.,$$

waaruit, daar voor $a = 0$, b gelijk aan b_n is, volgt:

$$a = \frac{1}{x}(b - b_n) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

of

$$b - a = \frac{x-1}{x}\,b + \frac{1}{x}\,b_n.$$

Substitutie dezer waarde voor $b-a$ in (13) en omvormen geeft

$$\frac{db}{b + \frac{1}{x-1}\,b_n} = -\frac{1}{s_b} \cdot \frac{KO}{v} \cdot \frac{x-1}{x}\,dl$$

waarin

$$s_b = \frac{dl}{dt_b}$$

Integratie levert:

$$b + \frac{1}{x-1}\,b_n = e^{const} \times e^{-\frac{KO}{v} \cdot \frac{x-1}{x} \cdot \frac{l}{s_b}}$$

waaruit volgt, daar voor $l = 0$, b gelijk aan b_0 is:

$$b + \frac{1}{x-1}\,b_n = \left(b_0 + \frac{1}{x-1}\,b_n\right) e^{-\frac{KO}{v} \cdot \frac{x-1}{x} \cdot \frac{l}{s_b}} \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Deze vergelijking is de vergelijking van de lijn, welke het verloop

der concentratie b als functie van l weergeeft. Wil men b voorstellen als functie van den tijd, dan kan men substitueeren $\frac{l}{s_b} = t$.

Men vindt nu uit (16) door deze laatste substitutie uit te voeren en daarna voor b en t te substitueeren de overeenkomstige waarden b_n en t_n, en vervolgens eenigszins om te vormen, de uitdrukking [1]) voor U:

$$\frac{b_0}{b_n} = U = \frac{x\, e^{\frac{KO}{v} \cdot \frac{x-1}{x} t_n} - 1}{x-1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III)$$

waarin voor t_n ook kan worden geschreven $\frac{l_n}{s_b}$ (l_n = totale lengte).

Het is mogelijk, deze uitdrukking voor U (continu) rechtstreeks uit de uitdrukking voor U (semicontinu) en ook uit die voor U (discontinu) af te leiden, door deze uitdrukkingen op geschikte wijze om te vormen en $n = \infty$ te stellen.

Uit (15) en (16) vindt men de vergelijking [2]), welke aangeeft het verband tusschen de concentraties a en de lengte l (of den duur t):

$$a + \frac{1}{x-1} b_n = \frac{1}{x}\left(b_0 + \frac{1}{x-1} b_n\right) e^{-\frac{KO}{v} \cdot \frac{x-1}{x} \frac{l}{s_b}} \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Uit (15) volgt weer

$$a_0 = \frac{1}{x}(b_0 - b_n) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

waaruit weer a_0 kan worden berekend, indien b_0, U en x bekend zijn.

De hierboven afgeleide betrekkingen geven een middel om voor

---

[1]) De gevonden uitdrukking is evenzeer geldig voor het geval, dat de volumes der beide ruimten, waarin de gebonden vloeistof en de uitloogvloeistof zich bewegen, zich niet verhouden als $\frac{v}{V}$. In dat geval is: $\frac{dl}{dt_b}$ niet gelijk aan $-\frac{dl}{dt_a}$ en t_{n_a} niet gelijk aan t_{n_b}. De afleiding geschiedt op dezelfde wijze, waarbij dan $\frac{D\frac{dl}{dt_a}}{E\frac{dl}{dt_b}} = \frac{V}{v} = x$. Men verkrijgt voor U de uitdrukking III, doch moet daarin t_n vervangen door t_{n_b}. Het is dus (bij gelijke x) voor de uitlooging onverschillig of de ruimte, welke voor de uitloogvloeistof disponibel is, grooter of kleiner wordt genomen. Men ontmoet in de praktijk dikwijls de meening, dat een dergelijke invloed wel aanwezig is.

[2]) Men kan deze vergelijking natuurlijk ook uit (14) en (15) afleiden op dezelfde wijze als (16) uit (13) en (15) werd afgeleid.

elke werkwijze de verkrijgbare resultaten (U resp. b_n; en a_0) te berekenen, indien de grootheden K, O, v, V, t_n $\left(\text{resp. } l_n \text{ en } \frac{dl}{dt}\right)$ en n bekend zijn, of kunnen worden bepaald.

K en O.

K en O. Daar de grootheid K rekenschap geeft (behalve van de keuze der eenheden) van alle specifieke eigenschappen der uit te loogen massa, zal zij in 't algemeen experimenteel moeten worden bepaald. Wij hebben tot nu toe stilzwijgend verondersteld, dat K niet samenhangt met O, doch deze veronderstelling zal in vele gevallen niet juist zijn. Bij het uitloogen van massa's, waarbij de gebonden vloeistof zich niet aan de oppervlakte der vaste stof bevindt, doch een zekeren weg moet afleggen afhankelijk van de dikte der vaste deeltjes, zal K in 't algemeen met O veranderen[1]). Daar echter gewoonlijk ook O wel niet rechtstreeks zal kunnen worden gemeten, zal in zulke gevallen het product der beide grootheden als één experimenteel te bepalen konstante moeten worden ingevoerd. Natuurlijk moet de geaardheid der stof zoo zijn, dat deze grootheid werkelijk gedurende het geheele proces konstant blijft.

v kan bv. worden gevonden uit het gehalte der massa aan vaste stof R, en het spec. gew. der gebonden vloeistof.

In de meeste gevallen zal v als een voor het materiaal specifieke en constante grootheid in de formule voorkomen. Wordt echter de uitlooging door persen ondersteund, zoodat gedurende of na elke filtratie het „natuurlijke" volume v tot v' wordt teruggebracht, dan is v variabel en is het resultaat der uitlooging van de waarde van v' afhankelijk. De gevonden formules geven dus ook weer den invloed van den graad van persing op de uitlooging.

V. Daar, zooals wij hebben ondersteld, deze grootheid gedurende het proces constant blijft, kan V worden gemeten als het volume van het toegevoegde water, of als het volume van de verkregen oplossing. In hoeverre de genoemde veronderstelling al of niet juist is, en de eventueele invloed op de uitkomsten moet voor ieder geval worden nagegaan.

t_n, l_n *en* $\frac{dl}{dt}$ (*continu en semicontinu*). Door deze grootheden te

[1]) Cf. VAN LOON l.c.

variceeren $\left(\text{waarbij steeds } t_n \frac{dl}{dt} = l_n\right)$ kan men den invloed van veranderingen in deze grootheden op de resultaten der uitlooging nagaan. Opmerking verdient daarbij, dat voor een bepaald toestel $\frac{dl}{dt}$ evenredig is met het debiet.

t_n, *n en* Δt (*discontinu*). Hier is $t \frac{1}{\Delta t} = n$ en is $\frac{1}{\Delta t}$ evenredig met het debiet.

n. Wanneer men bij de discontinue en semicontinue uitlooging n zeer groot neemt, gaan deze beide werkwijzen over in de continue methode, wat ook mathematisch uit de gevonden formules gemakkelijk kan worden aangetoond.

Berekent men voor een bepaald geval U_D (discontinu) en U_S (semicontinu) voor verschillende waarden van n, dan kan men nagaan, welke voor beide werkwijzen de invloed van de grootte van n op U is. U_D en U_S naderen daarbij tot de grenswaarde $U_{n=\infty}$ of U_C (continu). Wij hebben deze berekening doorgevoerd voor de volgende waarden voor KO, t, V en v en U_C, welke waarden met een bepaald geval der praktijk overeenkomen.

$KO = 15{,}6$

$t = 75$ (minuten)

$V = 105$ (ccm. $^0/_0$ gr.)

$v = 88$ (ccm. $^0/_0$ gr.)

$U_C = 48$

De onderstaande tabel geeft de gevonden waarden:

n	U_D	U_S
10	22.0	11.1
20	37.0	18.3
30	42.4	23.3
100	47.5	36.9
200	47.6	41.8
∞	48	48

In fig. 2 zijn de lijnen geteekend, welke met deze waarden zijn geconstrueerd. Zij loopen asymptotisch t. o. der lijn $U = 48$.

Het is duidelijk, dat voor een geval als het hier behandelde bij gelijke n de semicontinue methode veel minder gunstige resultaten geeft dan de discontinue.

Nu is het in een bepaald geval, hoe vreemd dit moge klinken,

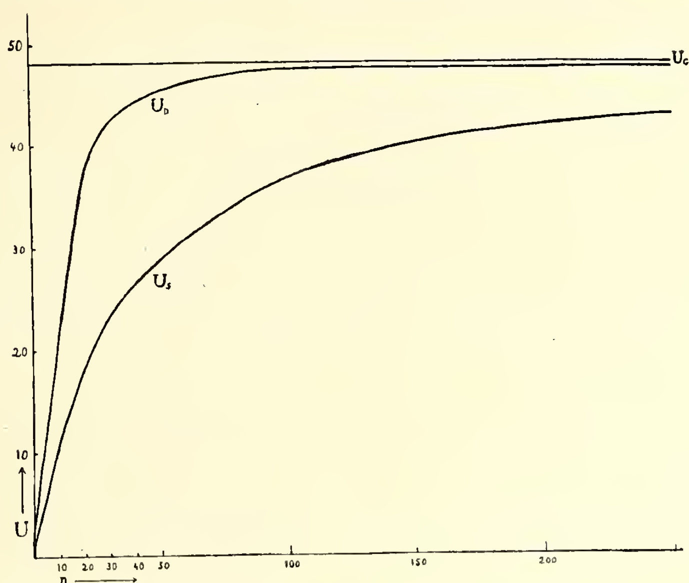


Fig. 2.

niet altijd gemakkelijk uit te maken, met welke methode men te doen heeft. Zoo is „batterij-arbeid" volstrekt niet altijd discontinu of zelfs semicontinu, maar komt dikwijls de continue werkwijze zeer nabij. Wanneer de opeenvolging der concentratielagen niet door mechanische beweging of ongunstigen vorm der ruimte (doode ruimte)[1]) wordt verstoord, is in vele gevallen batterij-arbeid boven andere werkwijzen te verkiezen. Dat toestellen, welke de uit te loogen massa voortbewegen en daardoor schijnbaar een volkomen continu proces bewerkstelligen, dikwijls minder gunstige resultaten opleveren, is dan ook voor een groot deel daaraan te wijten, dat de mechanische beweging in de massa de opeenvolging der concentratielagen verstoort en daardoor het proces allerminst continu wordt, doch in den ongunstigen semicontinuen vorm overgaat.

Ten slotte moge nog op de volgende toepassing van het behandelde worden opmerkzaam gemaakt. Wij hebben verondersteld, dat de vloeistof, welke voor de uitlooging der massa $R + Saq$ werd gebruikt, zuiver water was. Nemen wij nu aan, dat de uitloogvloeistof vóór

1) Cf. van Loon l. c.

de uitlooging verontreinigd is met een andere opgeloste stof Z, dan doet zich de vraag voor, welken invloed dit op de verkregen producten zal hebben.

Men ziet nu gemakkelijk in, dat bij het uitloogingsproces de werking der beide vloeistoffen op elkaar volkomen wederkeerig is, en men even goed met de gebonden vloeistof de uitloogvloeistof kan „uitloogen” als omgekeerd. Wordt het proces op rationeele wijze geleid, dan komt dit zoowel de eene (eigenlijke) uitlooging als de andere (secundaire) ten goede. Het grootste gedeelte der verontreiniging Z komt dan niet in de eindvloeistof doch in de uitgeloogde massa terecht. Men kan op de secundaire „uitlooging” mutatis mutandis dezelfde formule toepassen, welke voor de eigenlijke uitlooging geldt.

Voert men dit uit, dan blijkt, dat, naar gelang men V grooter neemt de uitkomst der eigenlijke uitlooging beter, die van de secundaire echter slechter wordt. (Daarbij zijn ook de waarden van K natuurlijk niet gelijk).

Ook deze toepassing heeft voor de praktijk beteekenis. Het is n.l. voorgekomen, dat voor het uitloogen water met vrij sterke verontreiniging werd gebruikt, terwijl de verontreiniging der verkregen vloeistof vrij gering bleek. Zulk een werkwijze zal echter steeds stuiten op het bezwaar, dat een geringe storing in de continuiteit der uitlooging (welke storing anders slechts eene verdunning der eindvloeistof zou medebrengen) nu een sterke verontreiniging der resulteerende oplossing zal veroorzaken.

De bovenstaande studie werd uitgevoerd met een technisch doel. Over de toepassing der verkregen resultaten op de praktijk zal in een vaktijdschrift mededeeling worden gedaan.

Mei 1913.

Natuurkunde. — De Heer Julius biedt eene mededeeling aan van den Heer W. J. H. Moll: *„De bouw van een snellen spoelgalvanometer.”*

(Mede aangeboden door den Heer Ernst Cohen).

Voor het onderzoek van de meest uiteenloopende verschijnselen worden galvanometers toegepast. Al naar den aard van het onderzoek zullen de eischen, die men aan het instrument stelt, verschillen, en zoo hebben een aantal soorten naast elkaar recht van bestaan. Beperken we ons tot die gevallen, waarin de galvanometer een gelijkstroom heeft te meten en groote gevoeligheid wordt verlangd,

dan nog is de keuze van het instrument, dat aan een bepaald doel het best zal beantwoorden, dikwijls moeilijk.

Bij enkele onderzoekingsmethoden, in het bizonder waar de galvanometer opgenomen wordt in een keten van grooten weerstand, zal het van weinig beteekenis zijn, of het instrument zelf een grooten weerstand bezit. In die gevallen is de snaargalvanometer te verkiezen, die zeer gevoelig, uiterst snel in zijn aanwijzing en slechts weinig aan storingen onderhevig is. Daarnaast moet genoemd worden een in den loop van dit jaar door Siemens en Halske geconstrueerde galvanometer (onderdeel van de „Kardiograph"), waaromtrent echter nog geen gegevens zijn gepubliceerd.

Bij vele andere onderzoekingsmethoden echter is de weerstand van de keten betrekkelijk gering, en de bovengenoemde galvanometers zijn tengevolge van hun grooten weerstand voor dit gebruik ongevoelig. In die gevallen komen de naaldgalvanometers en de spoelgalvanometers in aanmerking.

Van deze beide typen zal men de naaldgalvanometers slechts bij die metingen verkiezen, waarbij de uiterste gevoeligheid vereischt wordt. Zij zijn namelijk in hooge mate aan storingen onderhevig en men heeft allerlei voorzorgen in acht te nemen, om ze hiertegen te beschermen. Men slaagt hierin, vooral bij groote gevoeligheid, gewoonlijk slechts tendeele.

Veel eenvoudiger in de behandeling en voor de meeste doeleinden voldoende gevoelig is de spoelgalvanometer. Behalve door een groote „storingsvrijheid", onderscheidt deze zich van den naaldgalvanometer door zijn eenvoudig regelbare demping, waardoor zich een volkomen aperiodische instelling laat bereiken. Deze beide voordeelen verklaren de voorkeur, die algemeen aan dit instrument boven den naaldgalvanometer wordt gegeven.

Snel in zijn aanwijzing is echter de gebruikelijke spoelgalvanometer allerminst; zijn insteltijd bedraagt bij de verschillende soorten van 10 tot 30 seconden. Dit nadeel doet zich gelden, wanneer het onderzoek het verrichten van een lange reeks aflezingen met zich brengt; de waarneming van snel veranderende verschijnselen is met zulk een traag instrument uiteraard onmogelijk, terwijl de uiterst snelle snaargalvanometer voor die gevallen gewoonlijk geen voldoende gevoeligheid biedt.

In dergelijke gevallen zal een galvanometer vereischt worden, die gevoelig is en tevens snel.

In het volgende zal de methode besproken worden, volgens welke zich bij den spoelgalvanometer snelheid van instelling bereiken laat.

Noemen we K het traagheidsmoment van de spoel; D haar richtkracht; T haar (enkelvoudigen) slingertijd bij open keten; F het gezamenlijk oppervlak harer windingen; H de intensiteit van het homogene magneetveld, waarin de spoel zich bevindt; W den weerstand van de keten, waarin de galvanometer is opgenomen; dan wordt de gevoeligheid P van den galvanometer, dat is de (klein verondersteld) afwijkingshoek voor de eenheid van electromotorische kracht in de keten, gegeven door

$$P = \frac{(HF)}{DW} \qquad (1)$$

terwijl

$$T = \pi \sqrt{\frac{K}{D}} \qquad (2)$$

Bij aperiodische instelling van den galvanometer, en alleen met dat geval houden we in het vervolg rekening, geldt bovendien, wanneer we de luchtdemping verwaarloozen,

$$W^2 = \frac{(HF)^4}{4DK} \qquad (3)$$

en wordt de insteltijd τ tennaastenbij gegeven door $\tau = 3\,T$.

In de drie vergelijkingen (1), (2) en (3) komen zes grootheden voor, als we (HF), de zoogenaamde dynamische galvanometer-constante voor één tellen. We kunnen deze grootheden in twee groepen verdeelen, P, W en T zijn de „uitwendige grootheden", die aan het voltooide instrument zijn te meten en het kenmerken; D, H en (HF) zijn de „inwendige grootheden", die de constructeur heeft te kiezen.

Deze vergelijkingen stellen ons in staat, wanneer van een spoelgalvanometer de uitwendige grootheden bekend zijn, daaruit de waarden van D, K en (HF) te berekenen. Zoo wordt voor den gevoeligsten galvanometer door Siemens en Halske volgens aanwijzing van Jaeger geconstrueerd, opgegeven:

$T = 7{,}5 \qquad W = 100\ ohm = 10^{11} \qquad P = 1{,}7 \times 10^{-5}$ [1])

waaruit we in ronde cijfers berekenen

$(HF) = 280\,000 \qquad D = 0{,}18 \qquad K = 1{,}0$

Voor den snelsten galvanometer van dezelfde firma, ontworpen door Diesselhorst, is

$T = 2 \qquad W = 1{,}8 \times 10^{11} \qquad P = 0{,}6 \times 10^{-5}$

---

[1]) Dit komt overeen met een uitslag van 3,4 $^m/_m$ op een schaal op 1 meter afstand voor 1 microvolt.

waaruit volgt

$$(HF) = 200\,000 \qquad D = 0{,}19 \qquad K = 0{,}08$$

Dezelfde vergelijkingen kunnen ons tot richtsnoer dienen, waar we ons den bouw van een spoelgalvanometer ten doel stellen, die *gevoelig en tevens snel* moet zijn, en we dus voor het probleem staan: hoe hebben we D, K en (HF) te kiezen, opdat P groot en T klein uitvalt.

Daarbij hebben we te bedenken, dat de zes grootheden nog op andere wijze, dan door de drie vergelijkingen is uitgedrukt, samenhangen. Zoo zal de wijze van ophanging der spoel, de draadsoort waaruit ze is gewonden, en haar vorm nader verband tusschen de grootheden leggen, en het is de vraag, of een bepaalde verandering der inwendige grootheden, die ons volgens de vergelijkingen (1), (2) en (3) gewenscht zou voorkomen, practisch uitvoerbaar is. De vergelijkingen zullen slechts de richting aangeven, waarin we hebben te zoeken.

De snelheid van den galvanometer hangt alleen af van de richtkracht D en het traagheidsmoment K der spoel. Om de berekening te vereenvoudigen, zullen we dus de dynamische galvanometer-constante *(HF)* buiten beschouwing willen laten, en we doen dat te gereeder, waar deze grootheid zich, onafhankelijk van de vijf andere, binnen wijde grenzen laat wijzigen. Na eliminatie van (HF) blijven dan deze twee vergelijkingen over:

$$T = \pi \sqrt{\frac{K}{D}} \quad (2) \qquad\qquad P^2 = \frac{2T^3}{\pi^3 KW} \quad (4)$$

Hieruit zien we, dat het grooter maken van D den slingertijd T weliswaar verkleint, maar daardoor tevens in overeenkomstige mate de gevoeligheid P. Een tweede middel om de snelheid van het instrument te vergrooten, namelijk het kleiner maken van K, zal op de gevoeligheid een niet zóó ongunstigen invloed hebben, immers K komt ook voor in den noemer van het tweede lid van (4). Een derde middel echter kan ons tot ons doel brengen. Stellen we namelijk de voorwaarde $P^2 = \text{const.}$, dan moet (bij gegeven waarde van W)

$$\frac{T^3}{K} = \pi^3 \frac{\sqrt{K}}{D\sqrt{D}} = \text{const.} \quad \text{of} \quad \frac{K}{D^3} = \text{const.}$$

Door dus K sterk te verkleinen en tevens in mindere mate D, zal T kleiner kunnen worden, zonder dat daarvan P een ongunstigen invloed ondervindt.

Dat een dergelijke verandering van K en D inderdaad uitvoerbaar is, moge blijken uit de volgende gegevens.

Voor den spoelgavanometer, met behulp waarvan bij de zons verduistering van 1912 [1]) gedurende het centrale deel daarvan de snel veranderende straling der zon werd geregistreerd, gold

$T = 0,4 \qquad W = 2 \times 10^{10} \qquad P = 1,0 \times 10^{-5}$
$(HF) = 25\,000 \qquad D = 0,12 \qquad K = 0,002$

Voor een ander, zéér gevoelig exemplaar is

$T = 0,65 \qquad W = 1,5 \times 10^{10} \qquad P = 3 \times 10^{-5}$
$(HF) = 14\,000 \qquad D = 0,03 \qquad K = 0,001\,5.$

Van dezen spoelgalvanometer met een insteltijd van minder dan 2 secunden is de gevoeligheid zelfs *grooter* dan bij eenig dergelijk, hoe traag instrument ook bereikt is. Ze komt overeen met een uitslag van 6 $^m/_m$ op een schaal op 1 meter voor 1 microvolt.

Voor een derde, zéér snel doch minder gevoelig exemplaar is

$T = 0,12 \qquad W = 2,8 \times 10^{10} \qquad P = 0,45 \times 10^{-5}$
$(HF) = 18\,000 \qquad D = 0,14 \qquad K = 0,000\,45$

K laat zich nog verder verkleinen, maar men komt dan voor vrij groote technische moeilijkheden te staan, en weldra laat zich het traagheidsmoment van den spiegel gelden. Bij een spiegel van 2 $^m/_m$ straal en 0,2 $^m/_m$ dikte bedraagt dat bijv. 0,000 06.

Het moge vreemd schijnen, dat deze vrijwel voor de hand liggende verkleining van het traagheidsmoment der spoel niet reeds lang bij den bouw van den spoelgalvanometer is toegepast; de oorzaak hiervan zal wel zijn een bezwaar, waarop men bij de uitvoering van dat beginsel stuit. Bij de gebruikelijke constructie van het instrument toch wordt de spoel opgehangen aan een dunnen metaalband, die tevens den te meten stroom toevoert; de stroomafvoer geschiedt daarbij door middel van een geheel slap metaalbandje, dat een te verwaarloozen aandeel heeft in de richtkracht der spoel. Wanneer men nu het traagheidsmoment van de spoel zeer klein, en dus haar gewicht zeer gering maakt, wordt ze, in veel hooger mate dan dat bij een zware spoel het geval is, onderhevig aan onvermijdelijke trillingen, en boet het instrument zijn anders zoo voortreffelijke „storingsvrijheid" in. Dit bezwaar laat zich intusschen op uiterst eenvoudige wijze ondervangen door de spoel niet op te hangen, maar tusschen twee metaalbanden te spannen.

De betrouwbaarheid der aanwijzing van een galvanometer met een dusdanig gespannen spoel blijkt overtuigend uit de elders gepubliceerde resultaten der bovenvermelde eclipswaarneming. [2])

[1]) W. H. Julius. The total solar radiation during the annular eclipse on April 17, 1912. Astroph. Journ. Vol. XXXVII, pag. 225.

[2]) W. H. Julius. Loc. cit.

Conclusie.

Bij den bouw van een spoelgalvanometer is het gewenscht, het traagheidsmoment der spoel véél kleiner te nemen dan tot heden gebruikelijk was, en de zooveel lichtere spoel niet op te hangen, maar te spannen.

Galvanometers volgens mijn aanwijzingen geconstrueerd, worden in den handel gebracht door de firma P. J. KIPP EN ZONEN te Delft.

Scheikunde. — De Heer P. VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van den Correspondent P. VAN LEERSUM: „*Over het voorkomen van kinine in het zaad van Cinchona Ledgeriana Moens.*"

Volgens de beschrijving van MOENS [1]) zijn de zaden van het geslacht Cinchona samengedrukt, plat, met een langwerpige kern, die geheel omgeven is met een vliezigen vleugel, waarvan de rand getand is. Het embryo ligt in de as van een vleezig albumen, de cotyledonen zijn gaaf, eivormig.

De zaden verschillen in grootte en vorm voor de verschillende soorten. Zoo zijn b.v. die van C. officinalis 4—7 mm. lang en 2—4 mm. breed, van C. Ledgeriana $4^{1}/_{2}$ mm. lang en 1 mm. breed, van C. succirubra 7—10 mm. lang en 2—3 mm. breed.

Een kilogram C. officinalis-zaad bevat ongeveer 1400000 zaden, terwijl in dezelfde gewichts-hoeveelheid 9000000 C. succirubra en 3500000 C. Ledgeriana-zaden geteld worden.

Kinazaden kunnen, mits de noodige voorzorgen genomen worden, 6 à 7 maanden bewaard blijven zonder dat ze hunne kiemkracht verliezen. Zij moeten daartoe volkomen rijp zijn, in den wind gedroogd, goed gereinigd van alle aanhangende deelen van vruchtdoos en zaaddrager en daarna in een goed sluitende, blikken doos of stopflesch geborgen worden.

De bezending kinazaad, die het meest heeft bijgedragen om de aandacht op de Javaansche kinaplantsoenen te vestigen, is die, welke, in 1865, van GEORGE LEDGER te Londen werd gekocht. G. LEDGER had dit zaad van zijn broeder CHARLES LEDGER ontvangen, die het op zijn beurt ontving van zijn bediende MANUEL INCRA MAMANI, een Indiaan geboortig uit de Jungas van Bolivia.

Omtrent het chemisch onderzoek van het kinazaad is nog weinig bekend.

Volgens MOENS zou in het zaad geen alcaloïde voorkomen, wel

---

1) De Kinacultuur in Azië.

geeft hij op, dat vet in de zaden voorkomt en wel in C. Ledgeriana-zaad 6,13, in C. officinalis 13,3 en in C. succirubra-zaad 9,50 pct.

In het Jaarverslag der Gouvernements kina-onderneming over 1905, werd door mij medegedeeld, dat er wel degelijk alcaloïde in het zaad voorkomt, en wel niet alleen het z.g. amorph-alcaloïde, doch ook cinchonine.

Ten einde nu te kunnen nagaan de wijze waarop en de voorwaarden waaronder het voornaamste alcaloïde, nl. de kinine in de kinaplanten ontstaat, diende men vooraf te weten of het zaad zelf al geen kinine bevatte.

Het vermoeden, dat dit het geval was, was mij bij vroegere onderzoekingen van het zaad gebleken, doch zekerheid had ik hieromtrent niet. Ik vond n.l. dat de zwavelzure oplossing van de uit 50 gram zaden verkregen alcaloïden fluoresceerde, evenwel was de fluorescentie zoo gering, dat vergissing niet geheel kon worden uitgesloten. Bovendien fluoresceert de kinidine in zwavelzure oplossing ook.

Ten einde nu zekerheid te verkrijgen, werd een kilogram Ledgerianazaad tot poeder gestampt en gezeefd (B 40).

Bij hoeveelheden van 20 gram werd het poeder gemengd met 5 gram gebluschte kalk, daarna $6^1/_2$ gram sodaloog van $5^0/_0$ en $9^1/_2$ gram water toegevoegd en zoolang geroerd, ongeveer 2 uur, totdat men een goede rulle massa had verkregen.

Deze massa werd in een Soxhlet-apparaat met benzol geëxtraheerd.

Na distillatie der benzol bleef er in het kolfje behalve de alcaloïden en andere onreinheden, zooveel van een olieachtige vloeistof terug, dat het niet mogelijk was, in dit residu de alcaloïden quantitatief te bepalen.

Het bleek noodig om het zaad eerst van de daarin voorkomende olie te bevrijden, voor tot een juiste bepaling van het alcaloïde in het zaad kon worden overgegaan.

Een voorloopige proef toonde aan, dat petroleumaether hiervoor het meest geschikt was, wijl wel de olie maar geen alcaloïde in oplossing ging.

Het tot poeder gestampte zaad werd toen eerst met petroleumaether zoolang geëxtraheerd tot het geen olie meer bevatte. Deze massa werd gedroogd, opnieuw gestampt en gezeefd.

Van dit poeder werd, zooals boven is gezegd, bij hoeveelheden van 20 gram, na behandeling met gebluschte kalk, met natronloog en water een rulle massa gemaakt en deze met benzol geëxtraheerd.

Na extractie werd, vóór tot de distillatie van de benzol in het kolfje werd overgegaan, 10 cc. $^1/_{20}$ normaal zoutzuur toegevoegd. Zoo verkreeg ik ten slotte een vrij kleurlooze zoutzure oplossing der

P. VAN LEERSUM „Over het voorkomen van kinine in het zaad van Cinchona Ledgeriana Moens".



Fig. 1.

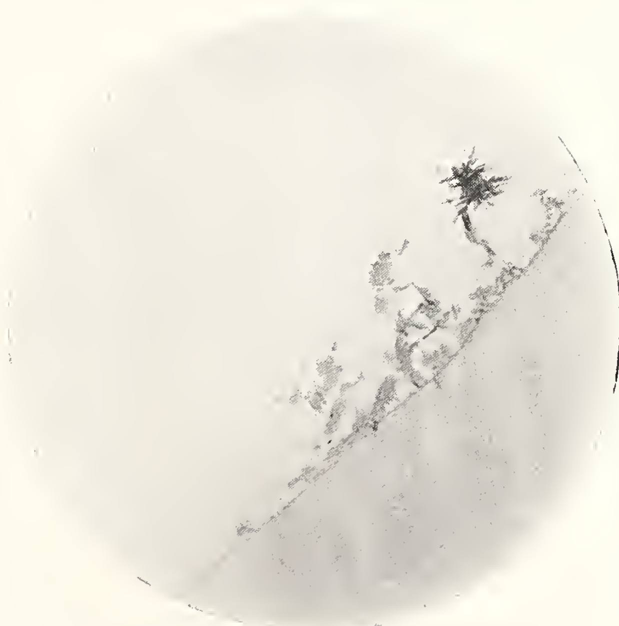


Fig. 2.

alcaloïden. Na filtreeren door een watje en uitwasschen werd een druppel van eene 0,5 proc. oplossing van methylrood in alcohol toegevoegd, de vloeistof op een waterbad verhit en teruggetitreerd met $^{1}/_{20}$ normaal natronloog.

Als totaal alcaloïde in het zaad was het gemiddelde cijfer, hetwelk gevonden werd van eenige tientallen, niet ver uit elkaar loopende, analyses 0,380 proc., berekend voor oliehoudend, watervrij zaad.

Deze getitreerde, neutraal reageerende vloeistoffen werden bij elkaar gevoegd en tot een volume van ongeveer 50 cc. ingedampt, nadat ik nog een weinig $^{1}/_{20}$ normaal natronloog had toegevoegd totdat de vloeistof zeer zwak alcalisch reageerde.

Na bekoeling werd de vloeistof van de afgezette onreinheden in een scheidtrechter gefiltreerd, uitgewasschen en na sterk alcalisch gemaakt te zijn met aether eenige malen uitgeschud.

De aetherische vloeistof, bevattende alle alcaloïden in het kilogram zaad voorkomende, werd tot droog verdampt en het residu in zoo weinig mogelijk water, hetwelk met zwavelzuur was zuur gemaakt, opgenomen.

Deze zure alcaloïde houdende vloeistof schudde ik eenige malen met aether uit en wel zoolang totdat de aether geen kleurstof meer opnam. Daarna werd de zure vloeistof alcalisch gemaakt en opnieuw met aether uitgeschud, de afgescheiden aetherische oplossing tot droog verdampt en het residu nogmaals als boven beschreven behandeld om ten slotte het alcaloïde zoo zuiver mogelijk te krijgen.

Dit droge, eenige malen gezuiverde alcaloïde werd nu in een spoor zoutzuur en water opgelost en deze flauw zuur reageerende vloeistof onder een exsiccator tot droog verdampt, het residu in een paar druppels water opgelost, gefiltreerd en op een voorwerpglaasje gebracht.

Na verwarming werd een platina draad, welke even met een oplossing van natriumtartraat was bevochtigd, in de warme vloeistof gebracht en deze onder dubbele horlogeglazen langzaam bekoeld.

Na eenigen tijd scheidden zich naalden af (fig. 1).

Deze naalden konden zijn: kininetartraat, cinchonidine tartraat of beide.

Om nu na te gaan of men hier werkelijk met kinine te doen had, werden de naaldjes zeer voorzichtig een paar maal met een weinig water afgewasschen, zoodat zij op het voorwerpglaasje bleven liggen.

Toegevoegd werd toen een spoor verdund zwavelzuur en een weinig van een mengsel van:

$^{1}/_{3}$ deel alcohol, $^{1}/_{3}$ deel water en $^{1}/_{3}$ deel azijnzuur, dat met een

oplossing van Jood-Joodkalium zwak geel gekleurd was. Na korten tijd ontstonden aan de randen de zeer fraaie dichroïtische plaatjes van HJ joodkininesulfaat, (fig. 2) een reactie, die voor kinine zoo typisch is, dat er niet getwijfeld behoeft te worden aan het voorkomen van kinine in het C. Ledgeriana-zaad.

Ten slotte zij hieraan toegevoegd, dat het onderzochte zaad 18.6 proc. licht geel groen gekleurde olie bevat, welke een S. G. heeft van 0.930 bij 18° C. en een draaiing van — 26° bij 20° C. in een buis van 20 cM.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan mededeeling N°. 137*a* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN: „*Isothermen van tweeatomige stoffen en hunne binaire mengsels XIII. Vloeistofdichtheden van waterstof tusschen het kookpunt en het tripelpunt, benevens de inkrimping van waterstof bij het bevriezen.*"

Vloeistofdichtheden van waterstof waren tot dusver alleen bepaald door DEWAR [1]). Aangezien het voor de kennis van de toestandsvergelijking van waterstof van groot belang mag geacht worden het verloop van deze grootheid nauwkeuriger te kennen, dan door deze bepalingen mogelijk is, werden de in het volgende medegedeelde metingen ter hand genomen. Zij werden verricht met denzelfden toestel, waarmede de vloeistof- en dampdichtheden van argon bepaald werden [2]).

De temperatuur werd bepaald door meting van den dampdruk van de waterstof in den cryostaat. De gevoeligheid van deze temperatuurbepaling is zeer groot, aangezien 1 mm. verschil in dampspanning overeenkomt met 0°.004 bij het kookpunt en met 0°.02 bij het tripelpunt. De drukmeting vereischt dus niet veel voorzorgen. Bepaalt men zich tot eene nauwkeurigheid van 0°.02 à 0°.03 dan kan men, volgens de controlemetingen van KAMERLINGH ONNES en KEESOM, in plaats van met een in den cryostaat gebracht dampspanningstoestelletje gevuld met zuivere waterstof, de dampspanning bepalen door den druk in den cryostaat zelf af te lezen.

De temperaturen op de KELVIN-schaal,[3]) die bij deze dampspanningen

[1]) J. DEWAR, Proc. R. S (A) 73 (1904) p. 251.

[2]) E. MATHIAS, H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN, Zittingsversl. Oct. en Nov. 1912, Comm. N°. 131*a*.

[3]) De correcties, noodig voor de reductie van de schaal van den waterstofthermometer op de KELVIN-schaal zijn ontleend aan H. KAMERLINGH ONNES en W. J. DE HAAS, Zittingsversl. Juni 1912, Comm. N°. 127*c*.

behooren, zijn ontleend aan nog niet gepubliceerde metingen van KAMERLINGH ONNES en KEESOM. De uitkomsten daarvan zijn nog niet definitief vastgesteld, doch de eventueel aan te brengen correcties komen voor ons doel zeker niet in aanmerking.

Voor de berekening der volumina kunnen wij verwijzen naar de reeds aangehaalde verhandeling over den diameter van argon.

De uitkomsten zijn samengevat in de tabel. Tevens is in die tabel opgenomen de voorstelling der waarnemingen door middel van eene quadratische formule

$$\varrho_{\Gamma\, liq} = a + bT + cT^2$$

met de constanten

$$a = + 0.084404$$
$$b = - 0.0002230$$
$$c = - 0.00002183$$

gelegd door de punten IX, XI en het kookpunt.

Zooals men ziet zijn de afwijkingen van deze formule uiterst klein, zij vallen binnen de nauwkeurigheidsgrenzen, behalve misschien die bij de hoogste temperatuur. Op te merken valt nog, dat de waarde van de dichtheid bij het kookpunt niet is waargenomen, maar is berekend uit de naastbijgelegen waarnemingen.

De eerste kolom van de tabel bevat het nummer, de tweede de temperatuur in KELVIN-graden beneden 0° C., de derde de waargenomen vloeistofdichtheid ten opzichte van water van 4° C., de vierde de uit de formule berekende vloeistofdichtheid en de vijfde het verschil van deze laatste grootheden.

N^0.	θ	$\varrho_{\Gamma\, \mathrm{liq}}(W)$	$\varrho_{\Gamma\, \mathrm{liq}}(R)$	$W-R$
VIII	— 252.68	0.07081	0.07076	+ 0.00005
—	— 252.77 (kookpunt)	7086	7086	—
XIV	— 253.24	7137	7138	- 1
XIII	— 253.76	7192	7194	— 2
XII	— 255.19	7344	7342	+ 2
XI	— 255.99	7421	7421	—
X	— 256.75	7494	7493	+ 1
III	— 257.23	7538	7538	0
IX	— 258.27	7631	7631	—

Behalve deze bepalingen van vloeistofdichtheden hebben wij nog eene bepaling verricht van de dichtheid van vaste waterstof. Vooraf

werd vastgesteld, *dat vaste waterstof zwaarder is dan vloeibare waterstof en dat er zich dus bij het bevriezen volume-contractie voordoet.* Hiertoe werd door drukverlaging de waterstof in den cryostaat bevroren. Er vormt zich dan eerst een korst van vaste stof op de vloeistof. Verhoogt men nu weer voorzichtig den druk, dan valt deze korst in stukjes uiteen die in de vloeistof naar beneden zinken en zich op den bodem van het vacuumglas verzamelen. Eerst nadat deze qualitatieve waarneming gedaan was, durfden wij zonder nadeel voor den zorgvuldig gecalibreerden dilatometer te vreezen, tot het bevriezen van de waterstof daarin over te gaan.

Om er zeker van te zijn, dat het bevriezen van beneden af zou geschieden, was de steel van den dilatometer door middel van een pakkingbusje schuifbaar in den kap van den cryostaat bevestigd. Nadat de waterstof in den cryostaat nu tot een ondoorschijnende vaste massa was bevroren, werd de dilatometer langzaam naar beneden geschoven. De waterstof in den dilatometer bevroor tot eene kristalheldere geheel homogene vaste stof. Bij de aflezing van het volume van de vaste waterstof was de druk in de cryostaat 0.66 cm.

Aangezien er nu echter aangaande de dampspanningen van vaste waterstof zoo goed als niets bekend is, extrapoleerden wij, om ten minste tot eene schatting van de temperatuur te geraken, de dampspanningswaarnemingen van KAMERLINGH ONNES en KEESOM, met verwaarloozing van de knik in het tripelpunt, in het $\log p$, $\frac{1}{T}$-diagram, waarin, zooals bekend is, de dampspanningskrommen veelal bij groote benadering rechte lijnen zijn. Aldus vonden wij voor de temperatuur θ, behoorende bij eene dampspanning van 0.66 cm.,

$$-262°.0.$$

Voor de dichtheid van de vaste waterstof bij deze temperatuur werd gevonden

$$\varrho_{\Gamma \text{sol}} = \underline{0.08077}.$$

Stellen wij de tripelpuntstemperatuur, alweder volgens de bovengenoemde dampspanningsmetingen op

$$\theta_{\text{coex. liq. vap. sol.}} = -259°.2$$

dan geeft de medegedeelde formule bij extrapolatie tot het tripelpunt, voor de vloeistofdichtheid in dat punt:

$$\varrho_{\Gamma \text{coex. liq. vap. sol.}} = \underline{0.07709}.$$

Neemt men nu aan, dat de dichtheid van vaste waterstof in het tripelpunt heel weinig van de waarde bij -262° zal verschillen, dan vindt men dus eene volume contractie bij het bevriezen van ongeveer 4.8 % van het vloeistofvolume.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Supplement N°. 31 bij de Mededeelingen uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: E. OOSTERHUIS, „*Magnetische onderzoekingen.* IX. *De afwijkingen van de wet van* CURIE *in verband met de nulpuntsenergie.*"

(Mede aangeboden door den Heer H. A. LORENTZ.)

§ 1. Bij het onderzoek van een aantal paramagnetische stoffen werd door CURIE[1]) gevonden, dat hunne susceptibiliteit omgekeerd evenredig is met de absolute temperatuur. Latere metingen hebben echter geleerd, dat bij vele stoffen groote afwijkingen van de wet van CURIE voorkomen. Nagenoeg gelijktijdig werd op deze afwijkingen de aandacht gevestigd door het onderzoek van HONDA[2]) (later voortgezet door OWEN[3])), waarin aangetoond werd, dat de meeste paramagnetische elementen CURIE's wet niet volgen, en door dat van KAMERLINGH ONNES en PERRIER[4]) omtrent de vloeibare en vaste zuurstof, hetgeen leerde dat eene stof, die bij hoogere temperatuur aan de wet gehoorzaamt, bij lagere temperaturen daarvan kan gaan afwijken. Bij vloeibare zuurstof werd met het dalen der temperatuur een toenemende afwijking volgens de benaderingswet $\chi = CT^{-\frac{1}{2}}$ gevonden; bij vaste zuurstof week bij waterstoftemperaturen de susceptibiliteit nog verder af en scheen zelfs standvastig te worden. Het onderzoek van de susceptibiliteit bij lagere temperaturen, dat voor het verkrijgen van een inzicht in het paramagnetisme als het ware aangewezen[5]) scheen, werd door KAMERLINGH ONNES en PERRIER[6]) met verschillende andere stoffen voortgezet. Zij kwamen daardoor tot de voorstelling, dat de afwijkingen van de wet van CURIE voor alle paramagnetische stoffen, of althans voor eene klasse ervan, bepaald worden door eene wet van overeenstemmende toestanden, in dier voege, dat voor elke stof de in rekening te brengen temperatuur evenredig aan een zekere voor die stof karakteristieke temperatuur moet worden gesteld. De sedert hun onderzoek door Prof. KAMERLINGH ONNES en mij[7]) verzamelde gegevens kunnen, zooals in § 7 nader blijkt, dienen om deze opvatting te bevestigen.

De meeste der in het cryogene laboratorium te Leiden onderzochte stoffen, laten zich tot de volgende 3 typen terugbrengen:

---

1) P. CURIE. Ann. chim. phys. (7). 5, p. 289; 1895.

2) K. HONDA. Ann. d. Phys. 32. p. 1027. 1910.

3) M. OWEN. Ann. d. Phys. 37. p. 657. 1912.

4) H. KAMERLINGH ONNES en A. PERRIER. Meded. N°. 116 (April 1910).

5) Vgl. H. KAMERLINGH ONNES, Leiden, Comm. Suppl. N°. 21*b*.

6) H. KAMERLINGH ONNES en A. PERRIER. Meded. Nos 122*a*, 124*a*.

7) H. KAMERLINGH ONNES en E. OOSTERHUIS. Meded. Nos. 129*b*, 132*e*, 134*d*.

a. voor sommige stoffen (gekristalliseerd ferrosulfaat, gekristalliseerd mangaansulfaat enz.) werd $\chi T =$ constant gevonden tot en met de met vloeibare stikstof te bereiken temperaturen ($\chi =$ susceptibiliteit per Gram, $T =$ absolute temperatuur), maar werd bij waterstof-temperaturen χT steeds kleiner gevonden dan uit de wet van CURIE zou volgen;

b. bij andere stoffen (watervrij mangaansulfaat bijv.) bleek het product χT reeds terstond kleiner te worden, wanneer men van kamertemperatuur naar beneden afdaalde; voor deze categorie van stoffen bleek echter bij benadering de regel $\chi(T + \Delta) =$ constant (Δ positief) te gelden voor het gebied van af kamertemperatuur tot en met stikstoftemperaturen; in vloeibare waterstof traden echter wederom afwijkingen van dezen regel op;

c. ten slotte werd bij platina de susceptibiliteit zeer weinig veranderlijk met de temperatuur gevonden, en in het temperatuurgebied van vloeibare stikstof tot vloeibare waterstof bijna onafhankelijk van de temperatuur; geheel in aansluiting met de metingen van HONDA en OWEN, die voor platina (en voor vele andere elementen) een steeds kleiner worden van de waarde van χT constateerden bij dalende temperatuur.

§ 2. LANGEVIN[1]) heeft in zijne kinetische theorie van het paramagnetisme de wet van CURIE theoretisch afgeleid. Hij komt namelijk daarbij tot het resultaat, dat de susceptibiliteit omgekeerd evenredig is met de kinetische energie van rotatie der moleculen. Wordt deze energie evenredig met de absolute temperatuur genomen, dan komt men dus tot de betrekking: χ evenredig met $\frac{1}{T}$, dus $\chi T =$ constant: de wet van CURIE.

§ 3. Het ligt dus voor de hand te trachten de afwijkingen van de wet van CURIE[2]) te verklaren, door de bovengenoemde aanname, dat de rotatie-energie U der moleculen evenredig zou zijn met de absolute temperatuur, te laten vervallen, en voor U een andere temperatuursfunctie in te voeren.

Op grond van andere overwegingen zijn EINSTEIN en STERN[3]) er

[1]) P. LANGEVIN, Ann. chim. phys. (8) 5, p. 70; 1905.

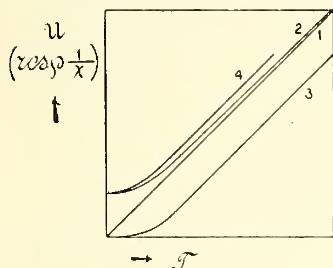
[2]) Door KAMERLINGH ONNES en PERRIER werden de afwijkingen van die wet in verband gebracht met het vastvriezen van electronen aan de atomen, tengevolge van het in rust komen van vibratoren van PLANCK. De susceptibiliteit verkrijgt dan een constante waarde, wanneer de rotatiesnelheden evenredig met $\sqrt{T}$ blijven. In het volgende wordt eene onderstelling uitgewerkt, waarbij de elementaire magneten zelf onveranderd blijven.

[3]) A. EINSTEIN en O. STERN, Ann. d. Phys. 40, p. 551; 1913.

toe gekomen de rotatie-energie U van een met twee vrijheidsgraden roteerend molecuul gelijk te nemen aan

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}+\frac{1}{2}h\nu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

(ν = frequentie van de rotatiebeweging, h en k de bekende constanten uit de PLANCK'sche stralingsformule). Het verloop van U als functie van T is dan (wanneer ν onafhankelijk van de temperatuur wordt genomen) ongeveer zooals aangegeven is door de kromme lijn 2 (zie de figuur). De rechte lijn 1 stelt het verloop van U voor volgens de oude aanname: $U = kT$.



Uitdrukking (1) levert dus voor $T=0$ een waarde van U, die verschillend is van nul, n.l. $=\frac{1}{2}h\nu$. Neemt men geen nulpuntsenergie aan, en laat men dus in uitdrukking (1) den term $\frac{1}{2}h\nu$ weg, dan wordt het verloop van U met de temperatuur voorgesteld door de kromme lijn 3.

Wanneer men nu mag aannemen, dat de evenredigheid van de susceptibiliteit χ met $\frac{1}{U}$ geldt (zie § 2), en dus $\frac{1}{\chi}$ evenredig met U[1]) is, dan zal $\frac{1}{\chi}$ dezelfde temperatuur-afhankelijkheid moeten vertoonen als de rotatie-energie U, en zal men door meting van de susceptibiliteit van paramagnetische stoffen bij verschillende temperaturen een inzicht kunnen verkrijgen in het verloop van de energie van rotatie der moleculen van die stoffen.

§ 4. Uitgaande van deze onderstelling kan men dan direct uit de metingen van de susceptibiliteit besluiten, dat een kromme lijn van de gedaante 3 onmogelijk het verloop van $\frac{1}{\chi}$ (of, wat hetzelfde is, van U) kan voorstellen. Immers bij alle waarnemingen bij lage temperaturen, waarbij afwijkingen van de wet van CURIE optreden, is steeds gevonden, dat het product χT bij lagere temperaturen

[1]) Ook hier is U de rotatieenergie voor 2 vrijheidsgraden en wordt dus door uitdrukking 1 voorgesteld; immers alleen de rotatie om assen loodrecht op de magnetische as van het molecuul bepaalt de temperatuur-afhankelijkheid van de susceptibiliteit; eenvoudigheidshalve is het traagheidsmoment — en dus de ν — voor die rotatieassen gelijk genomen.

kleinere waarden heeft dan bij hoogere temperaturen, terwijl volgens kromme lijn 3 het product χT steeds grooter zou moeten worden bij het dalen van de temperatuur, en voor $T=0$ oneindig groot zou moeten worden. Aanname van een nulpuntsenergie (kromme lijn 2, en ook 4 — zie verder) zal daarentegen leiden tot afwijkingen van de wet van CURIE geheel in denzelfden zin als steeds geconstateerd zijn geworden. Blijkens eene opmerking bij het boven aangehaalde artikel van EINSTEIN en STERN was WEISS reeds tot een dergelijke voorstelling gekomen, op grond van welke hij uit CURIE's metingen omtrent de susceptibiliteit van gasvormige zuurstof, het bestaan van een nulpuntsenergie afleidde.

Volgens kromme lijn 2 (en 4) moet $1/\chi$ en dus χ bij lage temperaturen een constante eindige waarde aannemen, hetgeen bijv. bij platina reeds zoo goed als geheel het geval is, en waartoe ook de andere stoffen, die in vloeibare waterstof onderzocht zijn, een duidelijke neiging vertoonen. Er is dus alle reden voor, om voor U de temperatuursfunctie (1), met de nulpuntsenergie, aan te nemen.

§ 5. Voor een aantal stoffen is nu nagegaan of het verloop van hunne susceptibiliteit met de temperatuur ook quantitatief in overeenstemming is met de gemaakte onderstellingen. De ν, die in de formule voor U optreedt, is bij de berekeningen niet onafhankelijk van de temperatuur genomen (ν onafhankelijk van de temperatuur leidt tot de kromme lijn 2, zie boven), maar evenals door EINSTEIN en STERN is gedaan, is ν gegeven door de betrekking:

$$\nu^2 = 2\nu_0 \frac{U}{h} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Het verloop van U $\left(\text{of van } \frac{1}{\chi}\right)$ als functie van T, volgende uit de formules (1) en (2), is aangegeven door de kromme lijn 4. ν_0 is de waarde, welke ν aanneemt bij zeer lage temperaturen. ν_0 staat met het traagheidsmoment I van het molecuul in verband volgens de formule

$$\nu_0 = \frac{h}{4\pi^2 I} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$ [1]

---

[1]) Tot de betrekkingen (2) en (3) komt men, bedenkende dat $U = \frac{1}{2} I (2\pi\nu)^2$.
Voor $T=0$ levert dit: $\frac{1}{2} h \; {}_0 = \frac{1}{2} I (2\pi\nu_0)^2$, dus $\nu_0 = \frac{h}{4\pi^2 I}$. Dit gesubstitueerd in $U = \frac{1}{2} I (2 \quad)^2$ geeft vgl (2).

In de eerste plaats kan nu opgemerkt worden, dat de door (1) en (2) uitgedrukte afhankelijkheid van U van de temperatuur voor niet te lage temperaturen leidt tot de vroeger uit de waarnemingen afgeleide empirische betrekking $\chi(T+\Delta) = \text{constant}$ (zie § 1). Immers, ontwikkelt men (1) in een reeks en behoudt men daarvan slechts 3 termen, wat voor groote waarden van T zeker geoorloofd is, dan vindt men:

$$U = h\nu \left(\frac{1}{\frac{h\nu}{kT}} - \frac{1}{2} + \frac{1}{12}\frac{h\nu}{kT} \right) + \frac{1}{2} h\nu$$

$$U = kT + \frac{1}{12}\frac{h^2\nu^2}{kT}$$

Vult men hierin in: $\nu^2 = 2\nu_0 \frac{U}{h}$, dan komt er:

$$U = kT + \frac{1}{6}\frac{h\nu_0}{kT} U$$

$$U = \frac{kT}{1 - \frac{1}{6}\frac{h\nu_0}{kT}} = kT\left(1 + \frac{1}{6}\frac{h\nu_0}{kT}\right) = k\left(T + \frac{1}{6}\frac{h\nu_0}{k}\right) = k(T + \Delta).$$

Daar verder volgens aanname $\frac{1}{\chi}$ evenredig is met U, komt men tot de betrekking:

$\frac{1}{\chi} = C(T+\Delta)$ of $\chi(T+\Delta) = C$, welke betrekking bijv. voor watervrij mangaansulfaat boven stikstoftemperaturen vroeger reeds empirisch gevonden was. Dat bij andere stoffen, bijv. bij gekristalliseerd mangaansulfaat, boven stikstoftemperaturen de wet van CURIE vrij goed bevestigd werd gevonden, is natuurlijk aan het klein zijn van Δ, dus van $\frac{h\nu_0}{k}$, te wijten.

Met behulp van de formules (1) en (2) is verder de waarde van $\frac{U}{kT}$ voor een aantal waarden van $\frac{kT}{h\nu_0}$ berekend. Wanneer de gemaakte onderstellingen juist zijn, moet dus voor een paramagnetische stof $\frac{1}{\chi T}$ als functie van T hetzelfde verloop hebben als $\frac{U}{kT}$ als functie van $\frac{kT}{h\nu_0}$. De vergelijking van de beide functies is uitgevoerd door middel

van logarithmische diagrammen[1]); in het eene diagram werden als abscissen uitgezet: $log \frac{kT}{h\nu_0}$, als ordinaten $log \frac{U}{kT}$, in het tweede diagram als abscissen $log\ T$ en als ordinaten $log \frac{1}{\chi T}$. Bij bijna alle onderzochte stoffen kon een zeer behoorlijk op elkander vallen van de beide krommen verkregen worden. De benoodigde verschuiving in de abscissenrichting leert daarbij de waarde van $\frac{h\nu_0}{k}$ voor de beschouwde stof kennen.

Hieronder volgen in de beide tabellen de verkregen resultaten voor een tweetal stoffen. Aan het hoofd is de waarde van $\frac{h\nu_0}{k}$ aangegeven, die voor de beschouwde stof moet worden aangenomen, om een zoo goed mogelijk op elkander vallen van de beide krommen te verkrijgen. In de eerste kolom staat de absolute temperatuur T, in de tweede de waargenomen waarden van χ. Uitgaande van één dezer waargenomen waarden zijn dan verder voor de andere temperaturen de waarden van χ berekend volgens de formules (1) en (2);

TABEL I.

Gekristalliseerd mangaansulfaat.[2])

$Mn\,SO_4 . 4\,H_2O$ $\qquad \frac{h\nu_0}{k} = 6.6$

T	$\chi_W . 10^6$	$\chi_W . T . 10^6$	$\chi_B . 10^6$	$100 \frac{\chi_W - \chi_B}{\chi_W}$
288°.7 K.	66.3	19140	66.3	—
169.6	111.5	18910	112.6	— 0.9
77.4	247	19120	245	+ 0.8
70.5	270	19030	268	+ 0.7
64.9	292	18950	291	+ 0.4
20.1	914	18370	904	+ 1.1
17.8	1021	18170	1015	+ 0.6
14.4	1233	17760	1231	+ 0.2

[1]) Vgl. H. Kamerlingh Onnes en W. H. Keesom. Math. Enz. V 10, Leiden Comm. Suppl N⁰. 23, § 33.

[2]) Meded. No. 132e.

deze berekende waarden van χ staan in de vierde kolom. In de vijfde kolom vindt men de procentische verschillen tusschen waargenomen en berekende waarden. Ten slotte zijn in de 3e kolom nog de waarden van het product χT aangegeven, om een oordeel te kunnen vormen over de afwijkingen van de wet van CURIE.

TABEL II.

Watervrij mangaansulfaat.[1])

$MnSO_4$			$\frac{h\nu_0}{k} = 83$	
T	$\chi_W \cdot 10^6$	$\chi_W \cdot T \cdot 10^6$	$\chi_B \cdot 10^6$	$100 \frac{\chi_W - \chi_B}{\chi_W}$
293°.9 K.	87.8	25800	86.3	+ 1.7
169.6	144.2	24460	145.4	— 0.8
77.4	274.8	21270	284.0	— 3.3
64.9	314.5	20410	325.7	— 3.5
20.1	603	12120	603	—
17.8	627	11160	619	+ 1.3
14.4	636	9158	628	+ 1.3

Het gekristalliseerde mangaansulfaat vertoont eerst in vloeibare waterstof duidelijke afwijkingen van de wet van CURIE, en behoort dus tot type *a* van § 1; het watervrije mangaansulfaat vertoont afwijkingen over het geheele onderzochte temperatuurgebied (type *b*). Voor beide stoffen blijkt de overeenstemming tusschen waargenomen en berekende waarden vrij bevredigend te zijn, hoewel de optredende verschillen wel iets grooter zijn dan de waarnemingsfouten. Op dezelfde wijze werd gevonden:

voor gekristalliseerd ferrosulfaat: $\frac{h\nu_0}{k} = 10$

voor gekristalliseerd mangaanchloride $\frac{h\nu_0}{k} = 13.$

Voor een stof als platina, waarvoor de afwijkingen van CURIE's wet reusachtig zijn, zal $\frac{h\nu_0}{k}$ een groote waarde moeten hebben. Uit

[1]) Meded. N°. 132*e*.

de waarnemingen met platina te Leiden verricht (Meded. N°. 132*e*) volgt een waarde van $\frac{h\nu_0}{k}$ ongeveer $= 1500$, uit die van HONDA (boven kamertemp.) een nog grootere waarde.

§ 6. Zooals uit het bovenstaande blijkt, vertoonen de stoffen, die sterk van de wet van CURIE afwijken, groote waarden van $\frac{h\nu_0}{k}$. Dit is ook vanzelfsprekend, aangezien stoffen met groote waarde van $\frac{h\nu_0}{k}$ ook een groote nulpuntsenergie ($\frac{1}{2} h\nu_0$) zullen hebben en derhalve U $\left(\text{of m. a. w. } \frac{1}{\chi}\right)$ verre van evenredig met T zal zijn bij lage temperaturen.

Volgens formule (3) is verder ν_0 omgekeerd evenredig met het traagheidsmoment van het molecuul. Het is dus te verwachten dat stoffen met een groot traagheidsmoment (en dus kleine ν_0) kleine afwijkingen van de wet van CURIE zullen vertoonen, en omgekeerd. Door de waarnemingen wordt dit in 't algemeen zeer goed bevestigd. Een stof als gadoliniumsulfaat $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (vgl. Meded. N° 122*a*), dat zeer zware moleculen heeft, ieder nog voorzien van 8 moleculen kristalwater, vertoont zelfs in waterstof nog bijna geen afwijkingen van de wet van CURIE. Watervrij mangaansulfaat wijkt reeds bij kamertemperatuur sterk af; bij gekristalliseerd mangaansulfaat, waar elk molecuul nog met 4 watermoleculen beladen is, en dus een groot traagheidsmoment zal hebben, treden duidelijke afwijkingen van CURIE's wet eerst in vloeibare waterstof op. Platina dat zeer sterk afwijkt, zou dus moleculen met een zeer klein traagheidsmoment moeten hebben. Dat de invloed der kristalwatermoleculen door vergrooten van het traagheidsmoment zou kunnen werken, werd reeds vroeger door KAMERLINGH ONNES en PERRIER opgemerkt. Zij stelden zich daarbij als mogelijk voor, dat de afwijking van de wet van CURIE het gevolg was van het tot rust komen van PLANCK'sche vibratoren, en dat de frequentie daarvan bij het molecuul gekristalliseerd gadoliniumsulfaat grooter zou zijn dan bij het niet bezwaarde molecuul.

Door vergelijking van watervrij en gekristalliseerd mangaansulfaat kan men tot een schatting komen van den afstand van de centra der kristalwatermoleculen tot het centrum van het $MnSO_4$-molecuul. Het traagheidsmoment van $MnSO_4$ is nl. $= 8.7 \times 10^{-41}$, dat van $MnSO_4 \cdot 4H_2O$: 109.7×10^{-41}. Onderstelt men nu bijv. dat van de termoleculen twee in een richting loodrecht op de draaiingsas

en de beide andere op de draaiingsas gelegen zijn, dan vindt men, uit het verschil van de traagheidsmomenten van de $Mn\,SO_4$- en de $Mn\,SO_4 . 4\,H_2O$-moleculen, voor den genoemden afstand de waarde $4,4 \times 10^{-9}$. Deze afstand is wel van dezelfde orde van grootte als de moleculaire afmetingen, maar toch kleiner dan de waarde die men voor de straal van een waterstofmolecuul bijv. aanneemt (1×10^{-8}). Onze beschouwingen schijnen er dus op te wijzen dat de kristalwater-moleculen voor een deel het molecuul, waaraan ze gehecht zijn, binnendringen.

§ 7. Op aanwijzing van Dr. KEESOM — wien ik voor verschillende nuttige wenken zeer dankbaar ben — zijn door mij ook nog vergelijkingen verricht tusschen de waarnemingen en eene andere formule, waarin niet als bij EINSTEIN en STERN aangenomen wordt, dat bij een bepaalde temperatuur alle moleculen met dezelfde snelheid roteeren, doch waarin met het optreden van verschillende frequenties, wat de rotatie betreft, rekening gehouden wordt. Dr. KEESOM denkt zich de moleculaire rotatiebewegingen in het beschouwde lichaam geanalyseerd in een aantal staande golven, die men verder door eene overeenkomstige partieele differentiaalvergelijking met overeenkomstige grensvoorwaarden (eventueel komen buiken in plaats van knoopen) beheerscht kan denken als bijv. de geluidsgolven in een gas. Hij kwam zoo tot de onderstelling, dat vergel. (4) van Suppl. N°. 30*a* (Mei 1913) met overeenkomstig aan verg. (5) en (7) aldaar $\nu_m \sim U^{\frac{1}{2}}$, ook voor de rotatiebewegingen zou kunnen gelden. Daar de aansluiting van waargenomen en op deze wijze berekende waarden van χ echter weinig beter is dan volgens de boven gevolgde wijze van berekening, zijn in deze verhandeling eenvoudigheidshalve de berekeningen volgens de EINSTEIN-STERN'sche opvatting — dus met één bepaalde ν bij een bepaalde temperatuur — medegedeeld.

§ 8. *Overzicht.* Het bestaan van eene nulpuntsenergie is in den laatsten tijd door verschillende onderzoekingen plausibel geworden:

1°. Het verloop van de specifieke warmte van waterstof bij lage temperaturen hebben EINSTEIN en STERN door de aanname van een nulpuntsenergie vrij bevredigend kunnen verklaren.

2°. Ook voor de translatiebeweging in gassen blijkt invoering van een nulpuntsenergie noodig te zijn [1]).

3°. Dat de theorie der quanta met invoering van een nulpunts-

[1]) Mededeeling aan het Wolfskehl-Congres te Göttingen door H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM. Zie ook W. H. KEESOM. Versl. K. Ak. v. Wet. Mei 1913. p. 98.

energie voor de theorie der vrije electronenin metalen van belang is, en verschillende moeilijkheden, die de aequipartitietheorie aankleven, doet vervallen, is door KEESOM[1]) aangetoond.

4°. Ten slotte vindt, zooals uit deze mededeeling blijkt, de onderstelling van de nulpuntsenergie voor de rotatie een belangrijken steun door de waarnemingen omtrent de susceptibiliteit van paramagnetische stoffen. Immers, met behulp van deze onderstelling gelukte het de meeste der bij lage temperaturen gevonden afwijkingen[2]) van de wet van CURIE, welke zich in hoofdzaak tot drie schijnbaar zeer verschillende typen laten terugbrengen (§ 1, onder één gezichtspunt te vereenigen[3]) en ook quantitatief bevredigend te verklaren.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 137*b* uit het Natuurkundig laboratorium te Leiden: H. KAMERLINGH ONNES en S. WEBER, „*Dampspanningen van stoffen met lage kritische temperatuur bij lage gereduceerde temperaturen.* I. *Dampspanningen van koolzuur in het gebied van ongeveer* — 160° *C. tot* — 183° *C.*

§ 1. *Inleiding.* De kennis der dampspanningen van stoffen met lage kritische temperatuur bij lage gereduceerde temperaturen heeft in den laatsten tijd een bijzonder belang verkregen[4]). De geleidelijke vervormingen, welke de gereduceerde toestandsvergelijkingen van verschillende stoffen vertoonen, wanneer men ze naar de kritische temperaturen der stoffen rangschikt, openbaart zich in 't bijzonder ook in de geleidelijke vervorming der gereduceerde dampspannings-

[1]) W. H. KEESOM. Versl. K. Ak. v. Wet. Mei 1913, p. 108.

[2]) Van het abnormale gedrag van watervrij ferrosulfaat, dat een maximum van susceptibiliteit vertoont, is hier afgezien.

[3]) Op deze wijze wordt het in § 1 aangehaalde, door KAMERLINGH ONNES en PERRIER uitgesproken vermoeden bevestigd, dat er voor het paramagnetisme correspondeerende absolute temperaturen bestaan, die bij elke stof evenredig gesteld moeten worden aan een bepaalde, voor die stof kenmerkende, temperatuur; hier wordt echter in plaats van de door hen als zoodanig aangenomen temperatuur van maximum-susceptibiliteit gesteld de uit de nulpuntsenergie te berekenen „inwendige temperatuur" $\frac{1}{2}\frac{h\nu_0}{k}$.

[4]) Voor de literatuur en de behandeling der hier aangeroerde vragen verwijzen wij op. H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM: Die Zustandsgleichung. Enc. d. math. Wissensch. V. 10. Leiden Comm. Suppl. N°. 23.

krommen en de beteekenis van de daarin zeer duidelijk uitgedrukte afwijkingen van de wet der overeenstemmende toestanden bij lage temperaturen, welke in verband met NERNST warmtetheorema staan, is door de beschouwingen, welke zich aan PLANCK's quantentheorie laten vast knoopen, nog belangrijk verhoogd.

Wij hebben dus een begin gemaakt met metingen, die ten doel hebben de dampspanningskrommen voor stoffen met lage kritische temperatuur naar lagere gereduceerde temperaturen dan waarvoor zij reeds bekend zijn voort te zetten.

Het meten van zoo lage dampdrukkingen als waarop het hier aankomt vormt een eigen gebied van onderzoek. Wanneer men den druk meet in een toestel op gewone temperatuur, die met den toestel, waarin het drukevenwicht tusschen damp en vloeistof bij eene bekende lage temperatuur wordt tot stand gebracht, door eene buis verbonden is, zal men slechts tot goede uitkomsten omtrent den dampdruk kunnen komen wanneer men steunt op de theorie van den thermischen moleculairen druk.

KNUDSEN[1]), die deze theorie ontwikkeld heeft, heeft nl. aangetoond, dat wanneer er een temperatuurverval is in een in eene buis opgesloten gas, dat in drukevenwicht verkeert, in 't algemeen een verschil tusschen de drukkingen aan beide uiteinden bestaat, in dier voege dat waar de hoogste temperatuur heerscht ook de hoogste druk wordt waargenomen. De grootte van dit verschil hangt af van verschillende omstandigheden in het bijzonder van de verhouding van den straal der buis R tot de weglengte der gasmoleculen λ. In de grensgevallen is — wanneer wij p_1 en p_2 de drukkingen en T_1 en T_2 de absolute temperaturen aan de beide uiteinden noemen —

1°. $$\frac{p_1}{p_2}=\sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \text{ voor } \frac{R}{\lambda}=\frac{1}{\infty}$$

2°. $$p_1=p_2 \text{ voor } \frac{R}{\lambda}=\infty$$

In het tusschen gelegen gebied komt KNUDSEN tot meer samengestelde formules. Zij kunnen over een belangrijk gebied worden toegepast. Men kan dit dan gewoonlijk opvatten als het aanbrengen van eene correctie om tot een der grensgevallen over te gaan. De toepassing van de genoemde formules is niet geoorloofd in een bepaald gebied, dat ongeveer door

[1]) MARTIN KNUDSEN: Ann. d. Phys. Bd. 31 pag. 205 1910.
„ „ „ „ „ 633 „
„ „ „ Bd. 32 pag. 1435 „

$$1 < \frac{2R}{\lambda} < 10$$

wordt aangegeven. Bij de overschrijding der grenzen van dit gebied is er al spoedig geen sprake meer van het verkrijgen van eene nauwkeurigheid van 1 $^0/_0$. Men zal dus bij de dampspanningsmetingen dit laatste gebied door doelmatige inrichting van de buizen, die den vloeistofspiegel met den meettoestel verbinden, moeten vermijden, in dier voege, dat wanneer de eene buis niet meer voldoet, de ander daarvoor in de plaats kan treden. Waar ook dit niet mogelijk mocht blijken, zal men of den meettoestel op slechts weinig hoogere temperatuur moeten brengen dan het oppervlak, waaraan de verdamping plaats vindt, of wel den thermischen moleculairen druk experimenteel moeten bepalen, of eindelijk tot eene andere methode [1]) zijne toevlucht moeten nemen.

In het gebied waar de correcties tot de grensgevallen, ofschoon de zooeven bedoelde meer samengestelde formules gelden, toch wegens onbekendheid van de daarin opgenomen gemiddelde weglengte bij proeven met een enkele buis niet aangebracht kunnen worden, en die weglengte door extrapolatie niet voldoende te verkrijgen is, zal men door proeven met twee verschillende doelmatig gekozen buizen door elimineeren van den druk gegevens voor de weglengte kunnen verkrijgen, en door deze vervolgens in de formules in te voeren, het doel kunnen bereiken.

De drukkingen, die wij wenschten te meten, lagen tusschen 0,02 baryen en 1 mm. De hoogste drukkingen hadden nog volgens de methode van Mac Leod gemeten kunnen worden, doch bij de overige is deze methode, daar het de bepaling van geringe dampdrukken bij lage temperatuur geldt, wegens het te verwachten overdistilleeren van kwik, niet bruikbaar. Wij hebben dus gebruik gemaakt van den manometer met verwarmden draad [2]) van Knudsen voor het gebied van 1 mm. tot 0,01 mm. en van den absoluten manometer [3]) eveneens van Knudsen voor het gebied van 0,001 mm. tot 0,01 barye.

§ 2. *De absolute manometer.* Van de verschillende door Knudsen

---

[1]) Bijv. de methode der moleculaire effusie van Knudsen door eene kleine opening waarbij niet drukkingen maar doorgestroomde damphoeveelheden gemeten worden.

[2]) Martin Knudsen, Ann. d. Phys. Bd. 32, p. 809, 1910.

[3]) Martin Knudsen, Ann. d. Phys. Bd. 35, p. 389, 1911,

beschreven vormen kozen wij een, zonder met lak bevestigde vensters en zonder slijpstukken, zoodat de geheele toestel op 300° C. verwarmd kan worden. Dit is wenschelijk om de geoccludeerde gassen uit de metaaldeelen voldoende te verwijderen en een blijvend hoog vacuum te verkrijgen. Het werkende deel van den manometer is in fig. 1 afgebeeld. Een nieuw-zilveren buis *B* van 1 mm. wanddikte werd met behulp van een wals afgeplat en van boven met een los deksel *D* voorzien, terwijl zij beneden open bleef. *V* en V_1 zijn de twee vensters door welke de moleculen, die van het afwisselend op hoogere en op de gewone temperatuur gebrachte glazen omhulsel komen, zonder met andere te botsen naar de om een verticale as draaibare micaplaat *M* vliegen. Zij oefenen daarop een draaiingsmoment uit, dat bij gegeven temperatuurverschil aan den druk evenredig is. De plaat *M* hangt aan een dun platina bandje (verkregen door een platinadraad van 0,08 mm. diameter uit te walsen) en is voorzien van een stukje ijzerdraad (lang 2 mm., diameter 0,07 mm.) om met behulp van een magneet de gevoeligheid te kunnen wijzigen. Het platinabandje is aan beide einden aan dikkere platinadraden met zilver gesoldeerd. De draad aan het benedeneinde vormt de verbinding met *M*, die aan het boveneinde gaat door de doorboorde schroef *E* en wordt daarin met het schroefje *e* vastgeklemd. Met behulp van de schroef *E* kon *M* juist evenwijdig met de vlakke zijden van *B* gesteld worden.

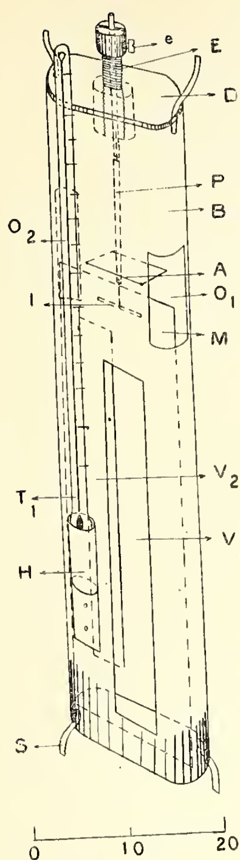


Fig. 1.

A is een gebogen platinadraad, die voorkomt dat het micaplaatje naar beneden valt wanneer de toestel ondersteboven gekeerd wordt.

Twee openingen (vensters) O_1 en O_2 dienen om de draaiing van *M* af te lezen; de verplaatsing van den buitenrand van het micaplaatje wordt daartoe in een met een oculairmicrometer voorzien afleesmicroscoop van Leitz waargenomen. De temperatuur van de nieuwzilveren buis *B* wordt op een, daarmede in een de warmte goed geleidend verband staanden en tegen straling door de buis *H* beschermden, thermometer afgelezen.

Het huisje *B*, wordt door de veeren *S* in het glazen omhulsel (zie fig. 2) vastgeklemd.

De afmetingen van de verschillende deelen van den toestel waren:

oppervlak van v_1	9.030 . 1.18 cm.
,, ,, v_2	9.005 . 1.20 cm².
afstand van midd v_1 tot midd. v_2 (hefboomsarm)	1.190 cm.
lengte van het micaplaatje	12.70 cm.
breedte ,, ,, ,,	3.117 cm.
traagheidsmoment	1.415 gr. cm².
slingertijd (geheele periode)	3.53 sec.

vergrooting van het microscoop 4 mm. = 87.5 micrometerverdeelingen.

In fig. 2 is aangegeven hoe de manometer verder gemonteerd wordt.

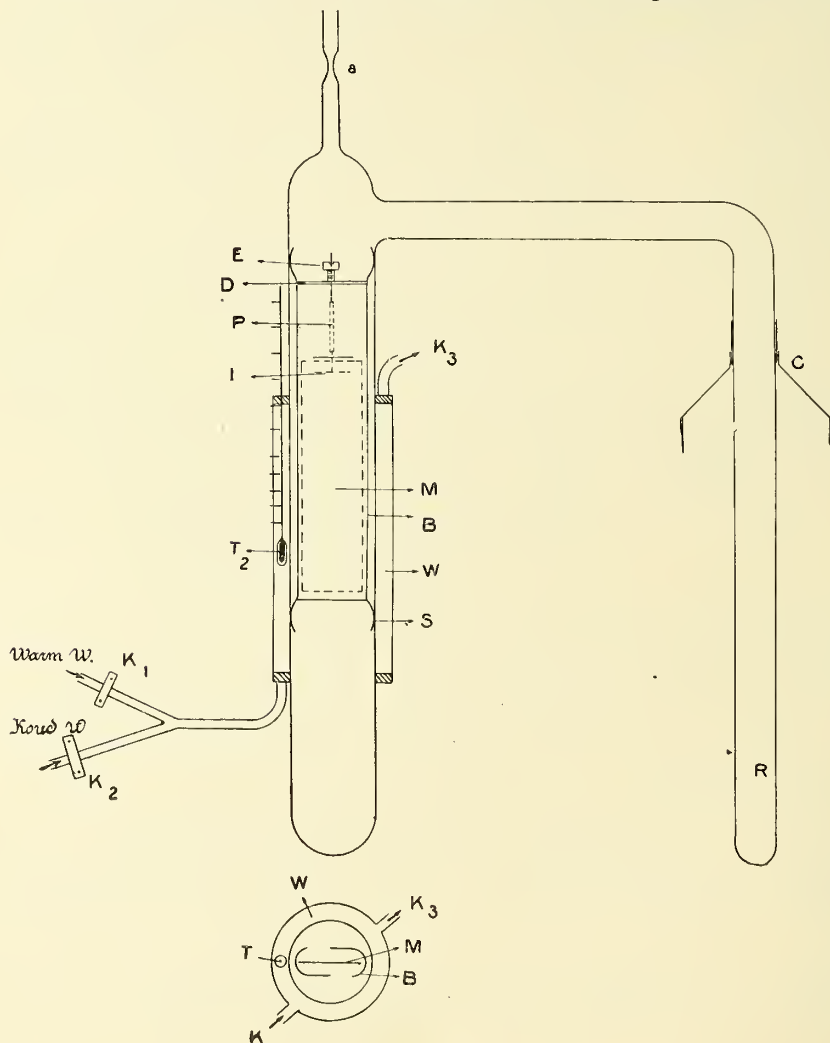


Fig. 2.

Het huisje B wordt in een glazen buis gebracht, die van een watermantel W voorzien is. Door deze kan met behulp der klemkranen k_1 en k_2, naar verlangen koud of warm water geleid worden. De

aan de wand van het omhulsel op deze wijze gegeven temperatuur wordt met den thermometer T_2 afgelezen.

De zijdelings aan het manometeromhulsel aangesmolten omgebogen en van beneden gesloten glazen buis R is de dampspanningsbuis welke in een cryostaat geplaatst wordt, naast een gecalibreerden weerstandsthermometer, die de temperatuur van het dampafgevend oppervlak aangeeft. De diameter van de buis was 1.71 cm.

Het best wordt de gelijkmatigheid van temperatuur in den cryostaat door een pomproerder verzekerd; daar zeer geringe dreuningen echter reeds de aanwijzingen van den manometer storen, werd hier de voorkeur gegeven aan het ontwikkelen van dampbellen door plaatselijke verwarming met behulp van een electrisch verhitten draad.

§ 3. *IJking van den absoluten manometer.* In de eerste plaats moet nu worden nagegaan voor welk gebied van drukkingen de manometer als absolute manometer mag worden gebruikt. Tevens moet, daar de afstand van het micaplaatje tot de openingen V niet oneindig klein mag worden gesteld, en dus de inrichting niet toelaat de gevoeligheid uit de afmetingen anders dan benaderd te berekenen, de waarde van eene schaalaflezing in baryen bij gegeven temperatuurverschil van buitenwand en micaplaatje worden uitgedrukt.

Volgens KNUDSEN is de kracht K per cm^2 die de draaiende plaat van den absoluten manometer ondergaat in het grensgeval, dat op de onderlinge botsing der moleculen niet gelet behoeft te worden

$$K = \tfrac{1}{2} p \left(\sqrt{\frac{T_1}{T_2}} - 1 \right)$$

waar p de druk, T_1 de temperatuur van de plaat en T_2 die is welke men aan het omhulsel geeft.

Wat de voorwaarde betreft om deze formule in het grensgeval te mogen toepassen, aan deze wordt, wanneer men zich met eene nauwkeurigheid van $^1/_2\,^0/_0$ tevreden stelt, voldaan, wanneer de gemiddelde vrije weglengte ten minste tienmaal zoo groot is als de diameter van het glazen omhulsel. Het meetgebied van den manometer is dus verschillend al naar gelang van het gas, dat men er in brengt. Voor koolzuur is volgens BREITENBACH's bepalingen van de inwendige wrijving bij 20° C. $p.\lambda = 7.4$ wanneer p de druk in baryen en λ de vrije weglengte in cM. is. Wij vinden dan, dat het meetgebied van onzen manometer naar boven tot ongeveer 0,3 baryen loopt.

Men zou dit meetgebied ook kunnen opzoeken door den manometer in verbinding te brengen met ruimten waarin men drukkingen van bekende grootte te weeg brengt en te zien voor welke drukkingen

de evenredigheid van den uitslag aan den druk nog geldt. In allen gevalle moet men bij een manometer zooals de onze, die, zooals boven gezegd is, niet toelaat om de gevoeligheid, de factor met welke de uitslag moet worden vermenigvuldigd om den druk te vinden, uit de afmetingen te bepalen, metingen verrichten om deze constante te bepalen. Men kan door de ijking ook tot drukkingen uit te breiden, bij welke de uitslag aan deze niet meer evenredig is (de draaiïng altijd oneindig klein stellende) den toestel geschikt maken om voor deze drukkingen in plaats van als absoluten manometer als druk indicator te dienen.

Wij brachten ten behoeve van de ijking den manometer in verbinding met een pipetten systeem van KNUDSEN[1]), voor de beschrijving waarvan wij naar eene volgende Mededeeling[2]) verwijzen. De metingen gaven :

TABEL I.

IJking van den absoluten manometer.

Voorloopig berekende druk in baryen	△ abs. man.	△ volgens pipetten in baryen	△ pip. / △ abs.M.
0.147			
	0.427	0.390	
0.574			
	0.357	0.385	
0.931			
	0.303	0.381	
1.234			
	0.263	0.376	
1.497			
	0.214	0.372	
1.711			
0.056			
	0.114	0.1005	0.881
0.170			
	0.113	0.0996	0.881
0.283			
	0.110	0.0984	0.895
0.393			
	0.107	0.0972	0.908
0.500			
	0.105	0.0960	0.914
0.605			

[1]) MARTIN KNUDSEN, l. c.

[2]) S. WEBER, Dampspanningen enz. II. De dampspanning van koolzuur in het gebied van ongeveer — 140° C. tot ongeveer — 160° C. Meded. N°. 136*c*.

Dit pipetten-systeem is ook gebruikt bij het ijken van een manometer met verwarmden draad ten dienste van thermometrische bepalingen over welke in de mededeelingen over verdere proeven met vloeibaar helium gehandeld zal worden.

In de eerste kolom staan de drukkingen, welke berekend zijn uit de aanwijzing van den absoluten manometer volgens de formule

$$\frac{1}{2} p \left(\sqrt{\frac{T_2''}{T_1''}} - \sqrt{\frac{T_2'}{T_1'}} \right) = c\,(a_1 - a_2)$$

waarin de T_2'' de absolute temperatuur van het omhulsel en T_1'' die van het micaplaatje (strenger het huisje B) bij de proef bij gewone temperatuur is, T_2' en T_1' de overeenkomstige temperaturen bij de proef met verhoogde temperatuur zijn, c de voorloopige waarde van de door berekening slechts bij benadering aan te geven constante welke van de afmetingen van den toestel afhangt, a_1 en a_2 de twee uitslagen zijn. In de tweede kolom staan de verschillen van de opvolgende drukkingen. In de derde de verschillen welke in de opvolgende drukkingen bestaan volgens de waarnemingen, met het pipettensysteem.

Bij de eerste serie wordt het gebied der evenredigheid reeds belangrijk overschreden, zij dient dus voor de ijking van den manometer als drukindicator. In de tweede serie ziet men duidelijk hoe de absolute manometer in het begin grootere waarden dan het pipettensysteem voor den druk geeft, die echter tot dezen in een standvastigen verhouding staan, terwijl hij later, zooals ook te verwachten is kleinere dan het pipettensysteem geeft[1]). Dat de manometer in het begin grootere waarden dan het pipettensysteem geeft is in ons geval ook te verwachten, wanneer wij er op letten, dat de afstand tusschen de vensters en het micaplaatje niet als klein in vergelijking tot de breedte van de vensters mag worden beschouwd en dus ook plaatsen ter zijde van de loodrechte projectie der openingen op het draaibare plaatje, door moleculen, welke van den warmen wand komen, getroffen worden. Deze werking aan de randen, welke dus in ons geval vrij belangrijk is en maakt, dat c alleen benaderd berekend kon worden, wordt door onze ijking van zelf in rekening gebracht. Wij vinden nl. dat inplaats van c gesteld moet worden : 1,1351 c.

§ 4. *De metingen*

a. De manometer, gemonteerd als in Fig. 2, werd vervolgens onder sterke verwarming tot 300° C. langdurig leeggepompt. Hij werd daartoe met een moleculairluchtpomp van Gaede verbonden, ons door de

[1]) Debije heeft (Phys. Zeitschr. 1911 p. 1115) beproefd dit verloop door eene benaderingsformule weer te geven.

firma LEYBOLDS Nachf. te Cöln, welwillend ten gebruike afgestaan, waarvoor wij haar hier onzen dank brengen. Blijkens de in het volgende medegedeelde metingen kan men met dit voortreffelijk, vertrouwbaar, en in de behandeling zeer gemakkelijk, werktuig zonder eenig bezwaar met drukkingen van 0,007 barye in geregeld bedrijf werken. De manometer gaf, na ongeveer een dag onder genoemde verwarming aan de moleculair luchtpomp verbonden te zijn geweest, geen gas meer af. Het vacuum was constant geworden. De geringe overblijvende druk werd daarop gemeten, terwijl de dampspanningsbuis R eerst in vloeibare zuurstof en daarna in methaan van verschillende temperatuur geplaatst werd. Daarbij bleek, dat het vacuum binnen de grens van waarnemingsfouten constant bleef en onafhankelijk van de temperatuur van de dampspanningsbuis was[1]). Nu werd door een zijbuis goed gedroogd, eenige keeren in vacuo gedistilleerd CO_2 in de luchtledige buis R, die met vloeibare lucht werd afgekoeld, overgedistilleerd. Nadat een voldoende hoeveelheid overgegaan was, werd het toestel weder aan de moleculairluchtpomp verbonden en geruimen tijd uitgepompt. Daarna werd de manometer bij a van de pomp afgesmolten en de druk in den toestel gemeten, terwijl R met onder gereduceerden druk verdampende zuurstof werd omgeven. Het bleek, dat het vacuum hetzelfde was als voor de vulling met CO^2, zoodat bij —205° C. de dampspanning van CO^2 kleiner dan 0,005 barye moet zijn. Een verschil van 0,002 baryen kon nl. nog duidelijk worden aangewezen. De invloed van dreuning bleef ook juist beneden dit bedrag; 0,005 barye kon dus aan de waarneming niet ontsnappen.

β. Gewoonlijk werden de verdere metingen op de volgende wijze verricht: eerst werd het manometersysteem ongeveer in temperatuurevenwicht gebracht en de thermometers T_2 en T_1 afgelezen. Door K_1 wordt dan warm water toegevoegd tot een geschikte temperatuur bereikt is. Dan worden weer T_2. T_1 en de uitslag op den oculairmicrometer afgelezen. Daarna wordt door K_2 koud water ingelaten, totdat T_1 weer ongeveer zijne begintemperatuur heeft, waarna tot een tweede waarneming bij dezelfde temperatuur werd overgegaan. De berekening geschiedt op de wijze, in § 2 vermeld.

Zooals hiervoor beschreven is werd vóór de vulling met koolzuur het vacuum gemeten, wanneer R zich op temperaturen tusschen —160° C. en —200° C. bevond en werd daarvoor gevonden 0,007 baryen. Na het afsmelten werd weer voor het vacuum bij —200° C. 0,007 baryen gevonden. Daarna werd eene volledige reeks van

[1]) De stralingsdruk bedraagt in ons geval hoogstens 0,05 . 10^{-3} barye als het omhulsel op 100° C. wordt gebracht.

waarnemingen gedaan, eerst met methaan en vervolgens met zuurstof als bad. Het toestel heeft daarna eenige dagen gestaan, waarop een nieuwe reeks van waarnemingen gedaan werd. Het vacuum bleek intusschen tot 0,016 baryen te zijn gestegen. Neemt men dit in aanmerking, dan stemmen de twee waarnemingsreeksen goed overeen.

In tabel II zijn de metingen vereenigd.

TABEL II.

Dampspanningen van koolzuur bij temperaturen van — 183°.0. tot — 167°.04.

Temp. T—273°.09	Gemeten druk in baryen verminderd met restdruk.	Dampspanning in baryen.	Berekend naar NERNST.
— 183°.0	0.015	0.008	0.0067
179.60	0.047	0.026	0.0241
175.37	0.179	0.106	0.1012
171.01	0.620	0.404	0.4083
168.83	1.143	0.791	0.7782
167.04	1.780	1.310	1.297

De getallen in de derde kolom zijn uit die in de tweede kolom verkregen door ze voor den thermischen moleculairdruk te corrigeeren. Wij hebben dit gedaan met behulp van de door KNUDSEN gegeven formule:

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1+\frac{2R}{\lambda}}}$$

waarin p_1 en p_2 de gemeten en de werkelijke druk zijn, T_1 en T_2 de bijbehoorende temperaturen, $2R$ de middellijn van de dampspanningsbuis en λ de gemiddelde vrije weglengte, berekend door $p\lambda$ = ongeveer 4, ook in het gebied, waar de weglengte van het koolzuur niet voldoende goed door de formule van SUTHERLAND weer-

gegeven wordt, toe te passen [1]) hetgeen wegens den geringen invloed van den term $\frac{2R}{\lambda}$ geoorloofd mag worden geacht.

Zooals men ziet is de hoofdterm van de correctie groot. De waarde hiervan staat echter vast en heeft met de bijkomende correctie voor λ niet uit te staan. Deze komt alleen bij de laatste metingen in aanmerking.

Men kan de bijkomende correctie door een geschikte keuze van den straal van de dampspanningsbuis R zoo klein maken, dat zij geheel te verwaarloozen is. Wij stellen ons dan ook voor, dit later te doen om ons van de kleine onzekerheid, die nu nog uit deze oorzaak voortvloeit, te bevrijden. Bij die proeven zal dan de tijd voor het optreden van den evenwichtsdruk wat grooter genomen moeten worden.

§ 5. *Bepalingen met den manometer met verwarmden draad.*

Wat de keuze van den vorm en de afmetingen van de dampspanningsbuis R betreft, die bij de metingen met den absoluten manometer gebruikt werd, is het de vraag of wel voldoende gelet is op twee omstandigheden, die op de verkregen uitkomst van invloed kunnen zijn. Dat de buis lang is, mag zonder meer geen voldoende voorzorg geacht worden om de straling van boven af, waardoor het temperatuurevenwicht van het verdampend oppervlak onzeker wordt, buiten te sluiten; verder moet ook worden nagegaan of het oppervlak van het vloeistofbad soms eene lagere temperatuur kan hebben dan het bad op de plaats waar de temperatuur gemeten wordt [2]).

Bij de nauwkeurigheid van de metingen met onzen absoluten manometer mogen de fouten, die uit het verwaarloozen van deze omstandigheid voortvloeien, verwaarloosd worden.

Bij onzen manometer met verwarmden draad was de te verkrijgen nauwkeurigheid in het gebied van minder lage drukkingen, waarbij ook metingen beoogd werden, belangrijk grooter. Bij de inrichting van den dampspanningstoestel voor de metingen met dezen manometer is dan ook de mogelijke invloed van de genoemde omstandigheden zorgvuldig ondervangen.

---

[1]) Dat hier voor de correctie van den restdruk dezelfde factor in den exponent aangenomen is, terwijl de stof, waarop zij wordt toegepast, onbekend is, komt binnen de grenzen van nauwkeurigheid der proeven niet in aanmerking.

[2]) Verg. Kamerlingh Onnes en Braak, Comm. N°. 107*a*. Van een distillatie van het koolzuur onder in R naar de nabijheid van het badoppervlak was ook na 6 uur nog niets te bespeuren.

De manometer met verwarmden draad, van welken wij gebruik maakten, is in Fig. 3 afgebeeld. Hij bestaat uit een WOLLASTON-draad (0,005 mM. in doorsnede en ongeveer 10 cM. lang) die in een platinaraam *abc* is uitgespannen, dat tegelijkertijd den eenen toevoerdraad van den stroom vormt. De andere toevoerdraad *e* is met behulp van glas van *abc* geïsoleerd. Tusschen *b* en *d* bevindt zich de Wollastondraad.

De afmetingen zijn zoo gekozen, dat men een druk van 1 barye met groote nauwkeurigheid meten kan. Dit is het geval wanneer de diameter van den draad klein is in vergelijking met den weg, dien de moleculen sinds hun laatste botsing gemiddeld hebben afgelegd, immers zoolang aan deze voorwaarde voldaan wordt, kan de warmteafgifte

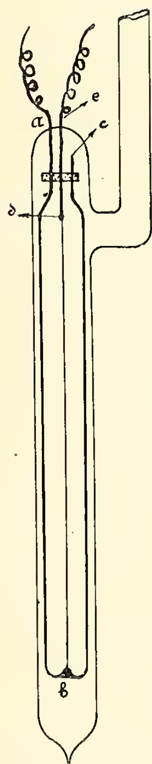


Fig. 3.

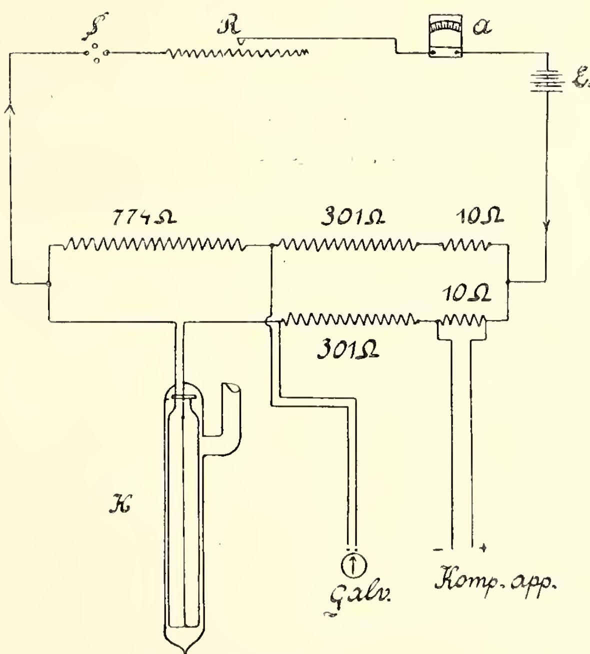


Fig. 4.

van den draad ongeveer evenredig aan de dichtheid (of w.h.i. aan den druk) van het gas, dat den draad omgeeft, gesteld worden. Wegens de afwijking van de evenredigheid (ten gevolge van het afvloeien der warmte naar de einden) is eene ijking noodig. De druk werd daarbij met behulp van het reeds vermelde pipettensysteem bepaald. De warmteafgifte wordt als volgt gemeten. De draad is

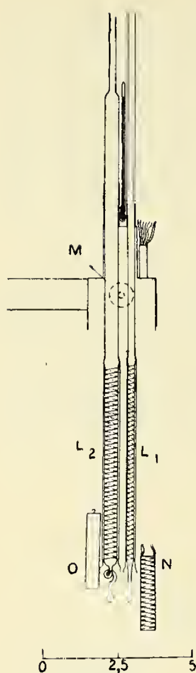


Fig 5.

een der armen in een brug van WHEATSTONE (zie fig. 4), waarvan de andere arm bestaat uit een weerstand ongeveer gelijk aan dien van den draad, wanneer deze op de temperatuur verwarmd is, welke men met het oog op de gevoeligheid gekozen heeft (in ons geval 86 graden boven ongeveer 20° C.); hij wordt op deze bepaalde gemiddelde temperatuur gehouden door het regelen van den hoofdstroom; de twee andere armen hebben gelijken weerstand (in verband met den weerstand van den galvanometer gekozen). De spanning aan het eind van een deel van een dezer weerstanden wordt met een compensatietoestel, vrij van thermokrachten, gemeten, waarmede de warmteafgifte bepaald is. De ijking geschiedde met hetzelfde pipettensysteem, dat boven vermeld werd.

Fig. 5 geeft de beide dampspanningsbuizen. Zij waren gedeeltelijk dubbelwandig, van boven aan elkaar geblazen, van onderen open. Op de plaats, waar de buitenste buis ophoudt, wordt de binnenste buis nauwer en is zij tot een spiraal gebogen; deze eindigt in een kleinen bol. Dit bolletje bevindt zich ter hoogte van het midden van den thermometer. In de ruimte tusschen de twee wanden van de buis is een draad aangebracht, die electrisch zoodanig verwarmd kan worden, dat het bolletje de koudste plaats van de dampspanningsbuis blijft. Men kan er verder zeker van zijn, dat moleculen, die van boven af komen — omdat zij het spiraalvormig gebogen stuk moeten doorloopen — zeer dikwijls tegen den wand teruggekaatst zijn, voordat ze in het bolletje komen. Tot den thermischen moleculairdruk kan dit stuk van de buis geen bijdrage leveren, daar zij over hare geheele lengte op zeer weinig na dezelfde temperatuur heeft.

Met de beschreven toestellen hebben wij voor CO_2 een reeks metingen gedaan [1]). Wij bepalen ons hier tot die metingen, welke tegelijkertijd eene contrôle op de laatste metingen met den absoluten manometer in tabel II geven. Gevonden werd (p. 239):

Men ziet, dat de laatste bepaling goed overeenstemt met die, welke met den absoluten manometer verricht werden, terwijl de eerste een

[1]) De metingen bij hoogere temperaturen maken het onderwerp uit van de volgende mededeeling. S. WEBER. De dampspanningen van koolzuur in het gebied van —140° C. tot —160° C.

TABEL III.

Dampspanning van CO_2 bij ongeveer — 168°.

Temp. T — 273°.09 K.	Druk in baryen.	Dampspanning in baryen.
	Dampspanningsbuis I $2R = 1.57$ cM.	
— 168.82	1.222	0.806
	Dampspanningsbuis II $2R = 0.563$ cM.	
— 168.82	1.288	0.797
— 167.04	2.098	1.313

weinig te groot schijnt. Omtrent de oorzaak daarvan verkeeren wij in het onzekere; het waarschijnlijkst is eene temperatuuronzekerheid bij den absoluten manometer.

Het is nu van belang deze waarnemingen te vergelijken met de formule van NERNST. In de vierde kolom van tabel II staan de waarden, berekend volgens deze formule met de constanten, die FALCK [1]) uit de gegevens, over welke hij beschikte, bepaald heeft FALCK vindt de volgende uitdrukking:

$$log\, p = -\frac{6000}{4{,}571} \cdot \frac{1}{T} + 1.75\, log\, T - \frac{0{,}009983}{4{,}571}\, T + 3{,}1700$$

waardoor p in atmosferen gegeven wordt.

Zooals men ziet, is de overeenstemming bevredigend, als men de nauwkeurigheid van waarneming in aanmerking neemt. Het schijnt, dat de constanten niet belangrijk verbeterd kunnen worden.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan eene Mededeeling uit het Natuurkundig laboratorium te Leiden: S. WEBER, „*Dampspanningen bij zeer lage gereduceerde temperaturen.* II. *De dampdruk van koolzuur in het temperatuurgebied van* — 140° *C. tot ongeveer* 160° *C.*"

(Deze mededeeling zal in het Verslag der volgende vergadering verschijnen).

[1]) FALCK: Phys. Zeits. 1908, p. 433.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan eene Mededeeling uit het Natuurkundig laboratorium te Leiden: H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM: *„De dampspanning van waterstof van het kookpunt af tot bij het tripelpunt."*

(Deze mededeeling zal in het Verslag der volgende vergadering verschijnen).

Physiologie. — De Heer ZWAARDEMAKER biedt een mededeeling aan van den Heer L. ARISZ: *„Over het* TYNDALL-*verschijnsel in gelatineoplossingen".*

(Mede aangeboden door den Heer ERNST COHEN).

Aan Prof. ZWAARDEMAKER was het bij de waarneming van het TYNDALL-verschijnsel in een 1°/₀ gelatineoplossing opgevallen, dat de intensiteit van het verstrooide licht voor en na den sol-gel overgang niet dezelfde is; en wel kon worden vastgesteld, dat na de gelatineering de intensiteit is toegenomen. Dit feit was voor mij aanleiding een nader onderzoek naar het TYNDALL-verschijnsel in te stellen.

Ter bepaling van de lichtsterkte heb ik gebruik gemaakt van een methode, waarvan het principe door HARTMANN [1]) is aangegeven. Zij werd in dit geval zoo toegepast, dat een reeks fotografiën van het TYNDALL-verschijnsel loodrecht op de richting van den invallenden lichtbundel werd gemaakt en de lichtsterkte in ieder geval naar de zwartheid van het negatief beoordeeld. Wanneer wij nl. een reeks platen, die alle zooveel mogelijk aan elkaar gelijk zijn, bij dezelfde temperatuur een gelijken tijd verlichten, en de ontwikkeling en verdere behandeling op dezelfde wijze doen geschieden, zal de dichtheid van het beeld alleen van de lichtintensiteit afhangen. Wij kunnen een schaal van verschillende graden van zwartheid maken, door verschillende deelen van een plaat achtereenvolgens op verschillende bekende afstanden van dezelfde constante lichtbron een gelijken tijd te verlichten. Een eenvoudige vergelijking van de zwartheid van het beeld van den TYNDALL-kegel met deze schaal, stelt ons dan in staat, ons een oordeel over de lichtsterkte te vormen.

Als lichtbron is een kleine NERNST-lamp zeer bruikbaar gebleken; met eenige lenzen werd haar licht tot een scherp begrensden bundel vereenigd, die gezonden werd door een gesloten glazen cuvette met vlakke wanden, die met de te onderzoeken oplossing was gevuld.

1) Zs. f. Instrum. **19**. 97. 1899.

Om de temperatuur van de oplossing te kunnen regelen was de cuvette geplaatst op een thermostaat; zij werd met een asbestkap omgeven om den temperatuurinvloed van de omgeving zooveel mogelijk uit te sluiten. Alleen bij het fotografeeren moest deze kap even verwijderd worden. Deze opstelling, alsmede het foto-toestel bleven gedurende een serie opnemingen onveranderd, zoodat de uitkomsten volkomen vergelijkbaar zijn.

Een bron van fouten was hierbij nog de lichtsterkte van de NERNST-lamp, die varieert door de wisselende netspanning. Om afwijkingen, die hierop terug te voeren waren, te ontdekken, werd tegelijk met het TYNDALL-verschijnsel op dezelfde plaat opgenomen een lichtveld, dat door de lamp direct werd verlicht. De zwartheid van dit controleveld moet op de verschillende platen van een serie gelijk zijn, zal het geoorloofd zijn uit de verschillen van de beelden van de TYNDALL-kegels gevolgtrekkingen te maken. [1])

Na eenige voorloopige waarnemingen met een oplossing van gelatine in water, waarbij kon worden vastgesteld, dat de intensiteit met dalende temperatuur sterk kan toenemen, ging ik er toe over oplossingen van gelatine in glycerine te onderzoeken, waarvan ik de toestandsveranderingen als temperatuurfunctie door het onderzoek van andere eigenschappen, vnl. de viscositeit reeds had leeren kennen. Een voordeel van deze oplossingen is dat zij, mits in gesloten vaten, langen tijd achtereen kunnen bewaard blijven, zonder veranderingen te ondergaan, die op verdamping of mikroorganismen zijn terug te voeren. Voor de oplossing werd gebruikt handelsglycerine bevattende ca. 30 % water en gelatine, die te voren langen tijd is uitgewasschen om de zouten te verwijderen en daarna weer gedroogd. De oplossing werd na zorgvuldig gefiltreerd te zijn in de cuvette gebracht, maar bevatte dan gewoonlijk nog vrij veel troebelingen, bijna uitsluitend kleine luchtblaasjes, die bij 70° in vacuo konden verwijderd worden.

In alle onderzochte gelatineoplossingen deed de invallende lichtbundel steeds een fraaien lichtkegel ontstaan. In verdunde oplossingen behoudt zij over de geheele lengte ongeveer dezelfde sterkte, in meer geconcentreerde oplossingen (10 %) neemt de intensiteit sterk, maar gelijkmatig af, naar gelang de lichtbundel verder in de oplossing doordringt. De kleur van het verstrooide licht is wit, en als altijd

---

1) Voor de opnemingen werden gebruikt de zeer lichtgevoelige platen van Lumière „étiquette violette". Verlichtingsduur 30 sec. Ontwikkeling met ijzeroxalaat volgens EDER gedurende 2 minuten. Fixeering in hyposulfietoplossing. IJzeroxalaat-ontwikkeling verdient in dit geval de voorkeur, daar hiermee zuiver zwarte tinten worden verkregen, en organische ontwikkelaars dikwijls op de kleur van het beeld invloed uitoefenen.

is ook hier het licht, dat loodrecht op den invallenden bundel uittreedt, sterk gepolariseerd.

Bij het onderzoek van het TYNDALL-verschijnsel heb ik mij laten leiden door de voorstellingen over toestandsveranderingen in gelatine-oplossingen, die ik door de studie van de viscositeit in die oplossingen heb verkregen. Deze hoop ik weldra uitvoerig te beschrijven. Om de beteekenis van de in deze mededeeling vermelde proeven te kunnen aangeven is het noodig een kort overzicht van de langs anderen weg verkregen opvatting te laten voorafgaan.

De eigenschappen van een gelatine-oplossing, onverschillig of het een sol, dan wel een gel is, zijn in den evenwichtstoestand door de concentratie, door de temperatuur en den druk volkomen bepaald. In de meeste gevallen werkt men echter met een oplossing, die zich niet in een evenwicht bevindt. Het gevolg daarvan is, dat onder constante uitwendige omstandigheden toch veranderingen in de oplossing optreden, die een nadering tot het evenwicht bewerken. Bij 60° en hooger heeft deze nadering zeer snel plaats: het evenwicht wordt hier in enkele minuten bereikt. Bij lagere temperatuur vermindert de snelheid, waarmee de oplossing naar het evenwicht toegaat. Bij 40° duurt het enkele dagen; bij 20° wordt na 3 weken nog geen constante toestand gevonden, en bij 0° is de snelheid der veranderingen onmerkbaar.

Om de evenwichtswaarde van een variabele bij gegeven concentratie, temperatuur en druk te vinden, heb ik het evenwicht beschouwd als de grens, waartoe alle verandering in het verloop van tijd de oplossing tracht te brengen. Met dit doel werd de voorgeschiedenis zoo gekozen dat bij de onderzoekingstemperatuur die variabele in één geval een te groote, in een ander geval een te kleine waarde vertoont. Dan zullen wij resp. een afneming en een toeneming in het beloop van tijd zien optreden. Als dergelijke bepalingen lang worden voortgezet, is het mogelijk de grenzen waartusschen het evenwicht moet liggen, zeer dicht bij elkaar te brengen.

De intensiteit van den TYNDALL-kegel bleek nu veranderingen te vertoonen, die met deze voorstelling goed overeenstemmen. Hier volgt een proef, waarbij het verschijnsel terstond na het bereiken van de onderzoekingstemperatuur zwak was en in het beloop van tijd toenam; een 2% gelatine-glycerine oplossing werd na een verwarming gedurende 5 minuten op 70° snel in koud water afgekoeld, en zoodra de kamertemperatuur bereikt was, werd met regelmatige tusschenpoozen van een uur een fotografische opneming gemaakt. Uit de verkregen beelden bleek dat de lichtsterkte van het verschijnsel steeds was toegenomen. De oplossing had hierbij ook nog een

andere verandering ondergaan; de viscositeit was nl. langzaam toegenomen, en na twee uur was zij in den vasten toestand overgegaan; ook daarna bleef echter de lichtsterkte nog toenemen; een foto die 12 uur later werd gemaakt, leverde daarvoor het bewijs. Een overzicht van deze waarneming geeft de volgende tabel: [1])

2 °/₀ gelatine-glycerine na verwarming op 70° afgekoeld op 16°.

waarneming na:	0 uur	1 uur	2 uur	3 uur	12 uur
consistentie:	vl.	taai	bijna vast	vast	vast
lichtsterkte:	0,25	1	1,4	1,4	2,8

De reeks vertoont bij den overgang van sol tot gel geen sprong.

Een andere waarneming werd zoo ingericht, dat de aanvangswaarde van de intensiteit van het TYNDALL-verschijnsel bij de onderzoekingstemperatuur grooter was dan in den door die temperatuur bepaalden evenwichtstoestand, zoodat wij nu een vermindering van de intensiteit in het beloop van tijd kunnen verwachten. De waarneming werd verricht met een 1 °/₀ oplossing, die geruimen tijd bij kamertemperatuur had gestaan, endaar na op 25° verwarmd was. *Bij deze temperatuur was de oplossing steeds vloeibaar.* Met tusschenruimten van 24 uur werden drie waarnemingen gedaan, waaruit tot een langzame geringe afneming der lichtintensiteit kon worden besloten.

1 °/₀ gelatine-glycerine na 10 dagen bij 16°—18° verwarmd op 25°.

waarneming na:	1 dag	2 dagen	3 dagen
consistentie:	vl.	vl.	vl.
lichtintensiteit:	5,6	4	4

Bij verdere verwarming tot 70° nam de intensiteit weer snel af (tot 0,5) en bleef daarop constant. Dergelijke waarnemingen kunnen op een en dezelfde vloeistof naar wensch worden herhaald: steeds wordt dezelfde uitkomst verkregen. Ze passen volkomen in het boven gegeven algemeene overzicht, zoodat we mogen besluiten, dat de intensiteit van het TYNDALL-verschijnsel altijd nadert tot de waarde die het in den evenwichtstoestand heeft en dat in dien evenwichtstoestand zij een functie van de temperatuur is.

Het interesseerde ons nu, allereerst nog eens na te gaan of de veranderingen van den TYNDALL-kegel alleen voorkomen, wanneer de oplossing van sol in gel overgaat, dan wel of zij ook onafhankelijk hiervan gevonden kunnen worden. Daartoe werd bij een 1 °/₀ oplossing, die weer te voren op 70° was verwarmd, een reeks waarnemingen

1) De opgegeven lichtsterkte geldt slechts voor het dichtste gedeelte van den lichtkegel; ze wordt aangegeven door verhoudingsgetallen, waarbij de eenheid willekeurig gekozen is.

verricht. Zij werd 12 dagen voortgezet; gedurende dien tijd nam de viscositeit der oplossing zeer sterk toe, maar er was geen sprake van den overgang in den geltoestand. Aanvankelijk werd iedere 24 uur, later iedere 2 × 24 uur een opneming gedaan. Het bleek, dat na 12 dagen nog geen evenwicht was bereikt: van af de eerste tot de achtste waarneming (op den 12den dag) werd een reeks negatieven verkregen, waarvan het TYNDALL-verschijnsel steeds sterker werd; de snelheid der toename nam echter allengs af.

1°/o gelatine oplossing na verwarming op 70° afgekoeld op 16° à 18°.

waarneming na:	0 d.	1 d.	2 d.	4 d.	6 d.	7 d.	9 d.	11 d.
consistentie:	vl.							
lichtintensiteit:	1	2	2	2,5	4	4	5,6	5,6

Naast deze kunnen wij een waarneming stellen, die bij 20° aan een 2°/o oplossing werd uitgevoerd, en aanving eenige uren nadat de oplossing was vast geworden. De veranderingen werden 4 dagen gevolgd, en ook hier bleek een verandering met den tijd op te treden, die gedurende de eerste 12 uur het grootst was en daarna geringer werd:

2°/o gelatine-glycerine na verwarming op 70° afgekoeld op 20°.

waarneming na:	0 d.	1/2 d.	1 d.	1½ d.	2 d.	3 d.
consistentie:	vast					
lichtintensiteit:	1,4	4	5,6	5,6	5,6	(4)[1]

De beide laatste proeven leverden twee series platen, die onderling een groote gelijkenis vertoonen. Aan zoo'n reeks is niet te onderscheiden, of zij afkomstig is van een sol of van een gel. Evenmin als met het bloote oog een onderscheiding tusschen beide toestanden te maken is, stelt de TYNDALL-kegel ons daartoe in staat.

De veranderingen in de 1°/o en 2°/o oplossing bij hoogere temperaturen zijn niet zoo in het oog vallend als in het hier onderzochte temperatuurgebied. Bij 40° kon een verandering met den tijd niet worden aangetoond; en vergelijkt men de intensiteit bij 40° en bij 70°, dan schijnt er geen verschil te bestaan. Wij krijgen den indruk, dat boven 30° de temperatuur zoo al eenigen, dan een slechts kleinen invloed op de lichtintensiteit heeft, en dat pas beneden 30° de groote toeneming begint.

Behalve de 1°/o en 2°/o oplossingen zijn ook eenige waarnemingen gedaan met 5°/o en 10°/o oplossingen. Aangaande de 10°/o oplossing valt slechts mee te deelen, dat er waarschijnlijk wel veranderingen

[1]) Bij deze waarneming was het contrôleveld niet gelijk aan dat op de andere platen der serie.

bij verschillende temperatuur voorkomen, maar dat de hier gevolgde methode niet in staat is ze duidelijk aan te geven [1]).

De 5°/₀ oplossing is volkomen naast de 1°/₀ en 2°/₀ oplossing te plaatsen; met de verschillende temperaturen correspondeeren ook hier verschillende evenwichtswaarden der lichtsterkte, en bij lagere temperatuur treden veranderingen met den tijd op. In tegenstelling met de 1°/₀ oplossing is hier tusschen de intensiteit bij 40° en bij 70° een duidelijk verschil waarneembaar zooals blijkt uit de volgende tabel:

waarneming bij:	70°	40°	50° (na 12 uur)	19°	19° (na 12 uur)
consistentie:	vl.	vl.	vl.	vast	vast
lichtintensiteit:	1,4	2,8	4		8

Wanneer wij het voorgaande trachten samen te vatten, dan moet in de eerste plaats de aandacht er op gevestigd worden, dat we hier een verandering van de intensiteit van het TYNDALL-verschijnsel hebben waargenomen bij constante temperatuur, die zoowel in de sol als in de gel optreedt, en volgens vaste regels schijnt te verloopen. Deze verandering kan meerdere dagen achtereen voortgaan en nadert daarbij tot een evenwicht, dat door de temperatuur bepaald is.

De invloed van de temperatuur op oplossingen van verschillende concentratie is niet dezelfde. Bij een 1°/₀ oplossing is boven 40° de temperatuurinvloed niet of bijna niet merkbaar, beneden 30° echter zeer groot; bij een 5°/₀ oplossing verandert bij 40° reeds de intensiteit sterk met de temperatuur.

De oorzaak van het verschijnsel schijnt niet de sol-gel overgang te zijn; wel moet er tusschen beide eenig verband bestaan: de verandering van den TYNDALL-kegel begint nl. altijd duidelijk te worden bij een temperatuur, die ongeveer 10° ligt boven die, waarbij de grens sol-gel op de evenwichtslijn kan worden aangenomen.

Voor de boekerij der Akademie wordt ten geschenke aangeboden:

1. door den Heer F. A. F. C. WENT een exemplaar der dissertatie van den Heer JOH. H. VAN BURKOM: „*Het verband tusschen den bladstand en de verdeeling van de groeisnelheid over den stengel.*"

2. door den Heer H. ZWAARDEMAKER een exemplaar van de dissertatie van den Heer G. TEN DOESSCHATE: „*De eigenschappen der endolymphe van beenvisschen*" en van de dissertatie van den Heer H. C. Tempelaar: „*Over den invloed van licht op reukstoffen.*"

De vergadering wordt gesloten.

[2]) De snelle afneming der intensiteit van het verstrooide licht, naar gelang de lichtbundel dieper in de oplossing doordringt, maakt het moeilijk verschillen in de absolute intensiteit vast te stellen.

(31 Juli, 1913).

ERRATUM.

Verslag d. Vergadering van 25 April 1913.

p. 1413 r. 8 staat: $b_i \overset{i}{<} u \overset{i}{<} c_i$; lees: $b_i \overset{i}{<} u \overset{i}{<} c_i \, (b \overset{i}{<} c_i)$.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 27 September 1913.

DEEL XXII.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Eene missive van Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 4 Juli 1913, als antwoord op een schrijven der Wis- en Natuurkundige Afdeeling van 16 Juni 1913, met het bericht dat het in de bedoeling ligt om den Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN wederom als gedelegeerde van de Nederlandsche Regeering af te vaardigen naar de binnen kort te Parijs te houden tweede internationale conferentie voor radiotelegrafische tijdsignalen, ter vaststelling van den definitieven tekst van de deswege te sluiten conventie met reglement, en het verzoek van te voren het advies der Afdeeling te vernemen omtrent de ontwerpen van die conventie met reglement, welke in afschrift met de daarop betrekking hebbende brieven van den Franschen Gezant waren bijgesloten.

Daar deze missive tijdens de vacantie der Akademie was ingekomen, werd, met het oog op den zeer korten tijd vóór het samenkomen der conferentie, bij schrijven der Afdeeling van 23 Juli j.l., den Minister reeds advies gezonden.

2°. Eene circulaire van den President van de Internationale Associatie der Akademiën, met verzoek de meening onzer Akademie te mogen vernemen over het toelaten der „Royal Society of Edinburgh" en van de "Societas Scientiarum Fennica" te Helsingfors tot leden der Associatie.

Na het behandelen dezer circulaire ook in de letterkundige Afdeeling onzer Akademie, zal antwoord gezonden worden.

3°. Een schrijven van het bestuur der Nederlandsche Entomologische Vereeniging, dd. 14 Juli 1913, waarin dank betuigd wordt voor het toekennen van een subsidie van *f* 350.— uit de renten van het „Zoologisch Insulinde-fonds" ter tegemoetkoming in de buitengewone onkosten, veroorzaakt door de uitgave van een supplementdeel van het Tijdschrift voor Entomologie.

Voor kennisgeving aangenomen.

4°. Een schrijven van de Heeren Dr. W. ASCH en Dr. D. ASCH te Berlijn, dd. 12 Juli 1913, waarin zij, op grond van een nieuwe door hen opgestelde theorie, ondersteuning vragen ook van onze Akademie voor het voortzetten van hunne chemische onderzoekingen.

De Voorzitter stelt dit schrijven in handen van de Heeren A. F. HOLLEMAN en ERNST COHEN met verzoek om prae-advies in een volgende vergadering.

5°. Eene circulaire van het bestuur der „Société impériale des amis d'histoire naturelle, d'anthropologie et d'ethnographie" te Moscou, kennisgevende van het plan tot herdenking van het 50-jarig bestaan dier vereeniging, den 15/28 October 1913.

Zal beantwoord worden met een schriftelijken gelukwensch.

6°. Eene kennisgeving door het bestuur van de „Zoological Society" te Londen, van het overlijden den 27sten Juni 1913 van haren Oud-Secretaris Dr. Ph. L. Sclater.

Deze kennisgeving werd met een brief van rouwbeklag beantwoord.

De Voorzitter doet mededeeling van een bericht van den Heer J. D. van der Waals, dat hij wenscht af te treden als Lid en Voorzitter der Commissie van Toezicht op het Centraal Nederlandsch Instituut voor hersenonderzoek. Hij zegt dat, hoewel de Afdeeling den Heer van der Waals noode uit de Commissie van Toezicht ziet gaan, diens besluit moet geëerbiedigd worden. De Afdeeling is hem dankbaar voor al hetgeen hij in 't belang van het herseninstituut sedert de oprichting heeft gedaan.

De Heer Th. Valeton, Correspondent der Afdeeling, tijdens zijn verblijf in Nederland voor 't eerst ter vergadering aanwezig, wordt door den Voorzitter verwelkomd.

Plantkunde. — De Heer Schoute spreekt over: *„De leer der bladstanden."*

(Deze mededeeling zal verschijnen in "Recueil des travaux botaniques Néerlandais", Vol. X, 1913).

Wiskunde. — De Heer Schoute spreekt over onderzoekingen, door wijlen Prof. Dr. P. H. Schoute ten behoeve van de leer der bladstanden verricht: *„Over pseudo-conchoïden."*

(Deze mededeeling zal verschijnen in „Recueil des travaux botaniques Néerlandais", Vol. X, 1913).

Scheikunde. — De Heer Ernst Cohen doet eene mededeeling, mede namens den Heer A. L. Th. Moesveld: *„De allotropie van bismuth als verklaring van zijn physico-chemisch gedrag."*

(Deze mededeeling zal binnenkort in extenso verschijnen in „Zeitschrift für physik. Chemie".)

Meteorologie. — De Heer J. P. VAN DER STOK doet eene mededeeling: *„Over het verband tusschen bewolking en duur van zonneschijn".*

1. Het in den titel genoemde onderwerp wordt in meteorologische hand- en leerboeken, periodieken of monographieën slechts zelden en terloops behandeld; het feit, dat de som van bewolking en duur van zonneschijn, uitgedrukt in procenten van mogelijke hemelbedekking en mogelijken duur en beschouwd voor maand- of seizoengemiddelden, niet veel van 100 verschilt, wordt dan als een bevredigende uitkomst beschouwd betreffende beide methoden van waarneming der hemelbedekking.

Zoo vindt men uit veeljarige reeksen vóor drie Europeesche stations met verschillend klimaat:

	Hamburg [1]		Pola [2]		Potsdam [3]		Hamburg	Pola	Potsdam
	B	S	B	S	B	S	T	T	T
Winter	79°/₀	14°/₀	56°/₀	37°/₀	63°/₀	31°/₀	93°/₀	93°/₀	94°/₀
Voorjaar	63	33	49	49	63	36	96	98	99
Zomer	66	31	34	69	59	45	97	103	104
Najaar	71	22	49	48	64	30	93	97	94
Jaar	70	25	47	51	65	33	95	98	98

B = Bewolking, S = Duur van Zonneschijn, T = B + S.

Inderdaad schijnt het natuurlijk, dat de eene factor in zekere mate het complement vormt van den anderen; bij een bewolkingsgraad van honderd en nul moet zeker de duur van zonneschijn resp. nul en honderd bedragen, en daar deze uiterste gevallen in gematigde klimaten veelvuldig voorkomen, kan het niet anders of in de gemiddelde waarden moet die som niet veel van honderd verschillen. Uit de maandgemiddelden van bewolking en duur van zonneschijn vindt men voor de vijf Nederlandsche stations de getallen der tabel I, berekend voor, of gereduceerd op het tijdvak 1900—1911.

Hieruit blijkt dat de som, in 't algemeen, met de zonshoogte toeneemt; in den zomer is de som bijna honderd, in den winter niet meer dan 86 en alleen bij den Helder blijft zij voor alle maanden aanmerkelijk achter bij het volle percentage. Het is echter een

---

[1]) KÖNIG. Dauer des Sonnenscheins in Europa. Nova Acta, K. Leip. Car. D. Ak d. Naturf. Bd. **67**, n⁰ 3, 1896.

[2]) FRIEDEMANN. Bewölkung und Sonnenschein des Mittelmeergebietes. Aus dem Arch. d. D. Seewarte. Bd. **36**, 1913.

[3]) MEISZNER. Das Wetter. 1907 en 1910.

TABEL I.

Sommen van Bewolking en duur van Zonneschijn, Maandgemiddelden.

	De Bilt	Helder	Groningen	Vlissingen	Maastricht	Gemiddeld
Januari . . .	90	80	90	83	86	85.8
Februari . . .	90	83	94	87	90	88.8
Maart	93	80	91	89	87	88.0
April	97	84	99	93	91	92.8
Mei	100	88	102	94	95	95.8
Juni	99	89	99	94	92	94.6
Juli	99	88	98	92	92	93.8
Augustus . . .	101	90	99	93	95	95.6
September . .	95	82	94	90	88	89.8
October . . .	92	80	90	86	88	87.2
November . .	91	80	91	80	86	85.6
December . .	88	80	90	82	86	85.2
Jaar	97	86	97	91	92	92.6

bekend en, bij inzage van de tabellen van resultaten der uurwaarnemingen in de jaarboeken, terstond in het oog vallend feit, dat de zonneschijn-meters eerst eenigen tijd na zonsopgang beginnen te registreeren en vóór zonsondergang hunne functie staken, ook bij wolkeloozen en licht bewolkten hemel, waardoor alle gemiddelde waarden (maar vooral die der wintermaanden als het aantal uren met zonneschijn gering is) aanmerkelijk moeten worden gedrukt.

Maandgemiddelden kunnen dus zeker geen juist beeld geven van de verhouding tusschen bewolking en duur van zonneschijn en men moet, om die verhouding te leeren kennen, observaties bezigen verricht op een tijdstip waarop men zeker is van den onbelemmerden invloed der zon; daar nu de bewolking wordt waargenomen op de uren 8 a.m., 2 p.m. en 7 p.m., is de namiddag-waarneming voor dit onderzoek aangewezen.

Volgens de tabellen II en III is inderdaad de som van alle vijf stations aanmerkelijk hooger dan 100 %, met uitzondering van den winter voor den Helder en van December voor alle stations.

Voorts mag uit het feit, dat de sommen in Juni en Juli bij hoogsten zonnestand in alle plaatsen ongeveer even groot zijn, worden

TABEL II.

Gemiddelde Bewolking en duur van Zonneschijn, 2 n.m., 1909—1911.

	Helder		Groningen		De Bilt		Vlissingen		Maastricht	
	Bew.	Zon	Bew.	Zon	Bew.	Zon	Bew.	Zon	Bew.	Zon
Januari . . .	66%	25%	78%	27%	70%	35%	74%	30%	75%	28%
Februari . .	69	27	76	28	70	33	73	34	78	26
Maart . . .	66	37	77	32	70	46	70	36	75	37
April . . .	57	54	73	42	64	55	60	55	67	51
Mei	46	65	65	61	60	60	50	69	67	48
Juni. . . .	61	52	72	41	71	45	65	48	76	37
Juli	57	56	75	39	69	48	64	50	72	38
Augustus . .	53	57	70	50	59	63	53	61	62	51
September. .	62	47	74	42	66	52	62	50	63	50
October. . .	69	32	74	34	66	48	67	40	71	37
November . .	72	19	76	32	72	33	71	25	78	25
December . .	78	10	83	10	79	22	79	16	79	15
Jaar. . . .	63	40	74	36	68	45	66	43	72	37

TABEL III.

Som. Bewolking en duur van Zonneschijn, 2 nm., 1909—1911.

	Helder	Groningen	De Bilt	Vlissingen	Maastricht	Gemiddeld
Januari . . .	91	105	105	104	103	101.6
Februari . . .	96	104	103	107	104	102.8
Maart	103	109	116	106	112	109.2
April	111	115	119	115	**118**	115.6
Mei	111	**126**	**120**	**119**	115	118.2
Juni	113	113	116	113	113	113.6
Juli	113	114	117	114	110	113.6
Augustus . . .	110	**120**	**122**	114	**113**	115.8
September . .	109	116	118	112	113	113.6
October . . .	101	108	114	107	108	107.6
November . .	91	108	105	96	103	100.6
December. . .	88	93	101	95	94	94.2
Jaar	103	111	113	109	109	108.9

opgemaakt, dat persoonlijke opvattingen bij de schatting der bewolking op de verschillende stations een ondergeschikte rol spelen en dat de in deze tabellen optredende verschillen niet daaraan, maar veeleer aan den aard der wolken mag worden toegeschreven.

Bij deze behandeling treden allerlei bijzonderheden in de verschillende stations op den voorgrond, die bij 't gebruik van daggemiddelden verdekt worden; zoo b.v. het feit, dat bij den Helder de bewolking kleiner is dan te de Bilt, terwijl toch de Bilt 5 °/₀ meer zonneschijn aanwijst; voorts toonen deze tabellen aan, dat ook in den winter, bij lagen zonnestand, (in Januari voor 52° N. B. en 2 p. m. is de zonshoogte slechts 12.25° de sommen meestal grooter zijn dan 100 °/₀.

Wil men deze verschillende verhoudingen van de Bilt en Helder, gekenmerkt door een onderscheid van 10 °/₀ in de sommen van het geheele jaar, niet toeschrijven eensdeels aan ongelijksoortige opvatting omtrent den bewolkingsgraad, anderdeels aan instrumenteele verschillen der beide zonneschijnmeters, dan moet een verklaring van deze verschijnselen worden gezocht.

Dat de som van bewolking en duur van zonneschijn meer bedraagt dan 100 °/₀ en dat dit in de maandgemiddelden alleen daarom niet merkbaar is omdat twee oorzaken elkander tegenwerken is ook door anderen b.v. Besson [1]) en Coeurdevache opgemerkt.

Men kan nu verder gaan en, op grond van het veelvuldig voorkomen der uiterste waarden van de bewolking, de conclusie trekken, dat ook de getallen der tabellen II en III nog niet beschouwd kunnen worden als een juiste maatstaf voor het verband tusschen bewolking en duur van zonneschijn en de verwachting stellen, dat de sommen voor middelwaarden der bewolking nog belangrijk grooter moeten zijn.

Deze gevolgtrekking wordt ten volle bevestigd door de uitkomsten der tabellen IV en V, waarin men de resultaten vindt eener rangschikking van percentages van den duur van zonneschijn volgens die der bewolking.

De tabel V is gegeven als voorbeeld van de wijze waarop de verschillende combinaties voorkomen.

Ofschoon in tabel IV de getallen nog niet overal een gelijkmatig verloop vertoonen, blijkt toch ten duidelijkste, dat de sommen van bewolking en duur van zonneschijn in den zomer tot ruim 130, in den winter tot ruim 110 kunnen stijgen. In deze mededeeling worden de verschillen der stations onderling buiten beschouwing gelaten

---

[1]) Ann. Soc. Météor. de France, 56, 1908 (73).

TABEL IV.

Sommen van Bewolking en Duur van zonneschijn in Procenten.
De Bilt, 2 nm. 1900—1911

Bewolking.	Jan. Dec.	Febr. Maart	April Mei	Juni Juli	Aug. Sept.	Oct. Nov.
0	89	98	100	100	100	99
1	108	107	110	110	108	105
2	**111**	104	119	118	119	110
3	107	117	123	128	126	**115**
4	94	**119**	125	**131**	**130**	109
5	92	116	**125**	127	127	107
6	98	112	124	124	122	111
7	93	110	124	118	120	102
8	91	97	103	103	102	97
9	94	97	96	100	99	95
10	101	101	104	102	104	101
Gemidd.	98	104	112	114	114	103
Aantal waarn.	738	714	732	732	732	730

TABEL V.

Frequentie van Bewolking en
Duur van zonneschijn; de Bilt 2 nm. 1900—1911. Juni en Juli.

	Duur van zonneschijn.											Aantal.	Gemidd duur zonneschijn.
Bewolking.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	15	100.0 %
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	32	32	100.0
2	—	—	1	—	—	—	—	—	1	—	46	48	97.9
3	—	—	—	—	—	—	1	1	—	3	58	63	98.4
4	—	—	—	1	—	1	4	—	7	5	32	50	90.6
5	1	2	2	1	3	3	3	4	7	9	23	58	77.4
6	5	4	5	5	5	4	7	8	5	8	22	78	64.0
7	13	8	9	11	4	4	16	3	15	6	7	96	47.5
8	38	11	17	11	5	6	3	4	—	5	1	101	22.7
9	58	9	5	3	4	4	2	—	1	—	—	86	9.8
10	91	9	4	—	1	—	—	—	—	—	—	105	2.0
Som.	206	43	43	32	22	22	36	20	36	36	236	732	51.2

Gem. Bewolking 62.6 %

en alleen de vraag gesteld, welke verklaring rekenschap kan geven van de absolute waarden en de verschillen tusschen zomer en winter, ook wat betreft de plaats van het maximum, geconstateerd voor het station de Bilt in de gegevens der tabel IV.

2. Ten einde een mogelijk verband te vinden tusschen de resultaten van de beide methoden van waarneming der hemelbedekking is het in de eerste plaats noodig na te gaan, wat men onder het begrip „graad van bewolking" verstaat en, zoo mogelijk, het blijkbaar ingewikkelde begrip door een eenvoudige, voor wiskundige behandeling bruikbare definitie te vervangen.

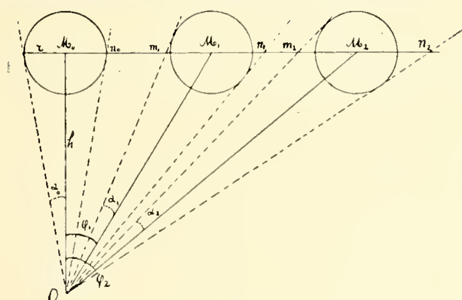


Fig. 1.

In fig. (1) stelt het vlak der teekening een vlak voor gaande door het punt van waarneming O en het zenith M_0; de cirkels zijn projecties op dit vlak van bolvormig gedachte wolken, wier diameter door d, wier onderlinge afstand door Δ moge worden aangeduid.

De schijnbare verhouding van wit tot wit en blauw aan het hemelgewelf zal verschillend zijn naarmate een deel van den hemelcirkel $\varphi_1, \varphi_2 - \varphi_1\ \varphi_{n+1} - \varphi_n$ wordt beschouwd; de schijnbare bewolkingsgraad van de $n$de orde is blijkbaar:

$$\frac{\alpha_{n+1} + \alpha_n}{\varphi_{n+1} - \varphi_n}$$

Daar het hier verhoudingen geldt en hoekwaarden zich niet voor verdere behandeling leenen, moge voor de projectie op den hemelcirkel de projectie op de lijn $M_0\, M_1 \ldots M_n$ in de plaats worden gesteld, zoodat de schijnbare bewolking wordt gedefinieerd als

$$S_n = \frac{M_{n+1}\, m_{n+1} + M_n\, n_n}{M_{n+1}\, M_n} = \frac{d}{\Delta}\,\frac{\cos(\varphi_{n+1} - \alpha_{n+1}) + \cos(\varphi_n + \alpha_n)}{2\cos(\varphi_{n+1} - \alpha_{n+1})\cos(\varphi_n + \alpha_n)}$$

waarin $\frac{d}{\Delta}$ de ware bewolking voorstelt, opgevat als een verhouding van lineaire grootheden. Zijn de bollen niet zeer groot, dan mag voor n en $n+1$ een gemiddelde waarde worden aangenomen en de schijnbare bewolking van de orde n wordt:

$$S_n = W\,\frac{\cos\varphi_n \cos\alpha_n}{\cos^2\varphi_n - \sin^2\alpha_n}$$

of, omdat $\sin\alpha_n = \sin\alpha_0 \cos\varphi_n$

$$\cos^2 \varphi_n = \frac{1}{1 + n^2 q^2} \qquad q = \frac{\Delta}{h}$$

$$S_n = W \frac{\sqrt{n^2 q^2 + \cos^2 \alpha_0}}{\cos^2 \alpha_0}$$

Zijn de wolken niet groot, zoodat $\cos^2 \alpha = 1$ kan worden gesteld, dan gaat deze uitdrukking, omdat $nq = tang\, \varphi_n$, over in:

$$S_n = \frac{W}{\cos \varphi_n}$$

hetgeen reeds voor vrij groote wolken het geval zal zijn daar $\cos^2 6 = 0.99$, en op wolken die, in het zenith beschouwd, een hoek van 12° beslaan deze vereenvoudiging dus toepasselijk is. Op een zeniths-afstand:

$$\varphi = bg \cos (W)$$

wordt de schijnbare bewolking dus gelijk aan de eenheid, d. w. z. daar begint dan de wolkenbank, die bij een gelijkmatige hemelbedekking steeds in meerdere of mindere mate kan waargenomen worden.

In de bovenstaande beschouwingen is de ware bewolking W beschouwd als een verhouding van lineaire grootheden, terwijl in werkelijkheid de verhouding van wit en blauw in het vlak gaande door $M_0\, M_1\, M_2$ en loodrecht op het vlak der teekening van fig. 1 zou moeten beschouwd worden.

De vraag rijst, in hoeverre een ware bewolking $1/_n$ in een vlak mag worden vervangen door een lineaire verdeeling gemeten langs een lijn.

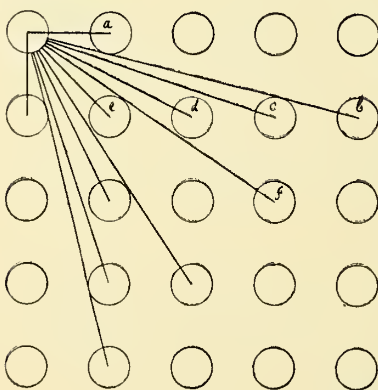


Fig. 2.

Wanneer men zich (fig. 2) de wolken, wederom beschouwd als bollen, geprojecteerd denkt op het vlak gaande door hunne middelpunten, dan zal een waarnemer, dit vlak van uit een punt onder M_0 beschouwende, in verschillende richtingen geheel verschillende verhoudingen van wit en blauw gewaar worden.

Indien, als in fig. 2, de onderlinge afstand Δ gelijk is aan twee maal den diameter d, zal hij binnen een hoekbestek van 45° zes verschillende bewolkingsgraden waarnemen, zooals door dikke lijnen is aangegeven, en de alignementen a en e zullen zich aan den hemel 4 malen, de overige 8 maal herhalen.

De gemiddelde bewolking uit deze regelmatige rangschikkingen afgeleid is dan:

$$\frac{1}{20}\left[1+\frac{\sqrt{2}}{2}+\frac{2\sqrt{5}}{5}+\frac{2\sqrt{10}}{10}+\frac{2\sqrt{13}}{13}+\frac{2\sqrt{17}}{17}\right]=0.214.$$

Uit de verhouding van het oppervlak der cirkels tot den correspondeerenden totalen inhoud van het vlak vindt men voor de bewolking, volgens de formule:

$$Bew=\frac{\pi}{4}\frac{d^2}{\Delta^2}=\frac{\pi}{16}=0.196$$

't geen een verschil geeft van 1.8 %.

Ofschoon deze berekening (niet als bewijs maar als voorbeeld aangevoerd) alleen voor middelmatige en kleine bewolkingen tot een bruikbaar resultaat leidt — omdat men met cirkels een bewolking 10 niet kan voorstellen — kan toch uit dit voorbeeld worden opgemaakt, dat het bij een wiskundige behandeling geoorloofd is een lineaire bewolking te substitueeren voor een vlakte-bewolking, waarvan het niet wel mogelijk is een bruikbare definitie te geven, daar een bepaalde verhouding van wit en blauw in een vlak op zeer verschillende wijzen tot stand kan komen.

3. Bij de volgende berekeningen gaan wij uit van de veronderstelling dat aan wolken, in 't algemeen, de vorm van een omwentelings-ellipsoïde om een vertikale as kan worden toegekend en voorts dat deze lichamen, indien gemiddelde waarden uit vele observaties worden gebezigd, als klein mogen worden aangemerkt, zoodat de raaklijnen aan de ellips, in een vertikaal vlak getrokken, als evenwijdig mogen beschouwd worden.

Met het bekende feit, dat alle voorwerpen (bergen, sterrebeelden, zon en maan des te grooter worden geschat naarmate de zenithsafstand toeneemt, wordt rekening gehouden door invoering van een physiologischen factor $f(\varphi)$.

De betrekking tusschen de ware en schijnbare bewolking in een punt op zenithsafstand φ wordt dan:

$$W_s=W f(\varphi)\sqrt{1+k^2 \tan^2\varphi}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin k voorstelt de verhouding van de vertikale tot de horizontale as der ellipsoïden, derhalve grooter dan de eenheid voor spitse, kleiner voor platte wolken.

Wij nemen verder aan, dat een voorwerp aan den horizon twee malen grooter wordt gezien dan in het zenith en daar $f(\varphi)$ overigens aan de voorwaarden moet voldoen, dat $f=1$ voor $\varphi=0$, komen als eenvoudigste vormen dezer functie in aanmerking:

$$f_1=1+\sin\varphi\ , f_2=2-\cos^2\varphi\ , f_3=2-\cos\varphi$$

waarvan de eerste de sterkste, de derde de zwakste vergrooting geeft voor middelbare waarden van φ.

De waarde van den hoek β, den zenithsafstand waar schijnbaar het blauw uit den hemel verdwijnt en de perspectivische wolkenbank begint, wordt dan bepaald door de formule:

$$W . f(\beta) \sqrt{1 + k^2 \, tang^2 \beta} = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

en de som der bewolking in den boog $\varphi = 0$ tot $\varphi = \beta$ wordt:

$$I W = W \int_0^\beta f(\varphi) . \sqrt{1 + k^2 \, tang^2 \, \varphi} \, d\varphi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

De schijnbare bewolking, overeenkomende met de ware bewolking W, is dan:

$$W_s = 1 - 2/\pi \, (\beta - IW) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Is Z de op hetzelfde tijdstip geregistreerde duur van den zonneschijn, dan geldt hiervoor de uitdrukking

$$1 - Z = R = W \sqrt{1 + k^2 \, tang^2 \, \varrho} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

waarin ϱ de zenithsafstand is van de zon.

Zijn W_s en R door de waarneming gegeven, dan is het dus, theoretisch, mogelijk om uit (4) en (5), met behulp van (2) en (3) de twee onbekenden: W en k te berekenen.

Feitelijk echter bestaat er geen andere mogelijkheid om tot een resultaat te komen dan, voor verschillende waarden van k, W en R te berekenen voor een reeks van waarden der hulpgrootheid β.

In de volgende berekeningen is voor den zenithsafstand van de zon te 2 p.m. aangenomen voor den zomer (Juni—Juli) de waarde 37°42'^{5}, voor den winter (December—Januari) 78°37'.

In de tabel VI vindt men de resultaten der rekening voor de zomermaanden en den bolvorm ($k = 1$); hieruit blijkt dat, inderdaad, op grond der aangenomen onderstelling, rekenschap kan worden gegeven van de resultaten der waarneming, wat betreft de grootheid van de som van bewolking en duur van zonneschijn. De eerste vergrootingsfactor, $1 + sin \, \varphi$, leidt tot waarden die een weinig te groot zijn; de tweede, $2 - cos^2 \varphi$, tot een juist maximum; de laatste, $2 - cos \, \varphi$, tot een waarde, die iets kleiner is dan 130.

Minder juist is de plaats waar het maximum voorkomt, dat in tabel IV correspondeert met een schijnbare bewolking van 4, terwijl in tabel VI de grootste waarde correspondeert met een schijnbare bewolking van 6.5 en 5.5. De laatste vergrootingsfactor, $2 - cos \, \varphi$, geeft de beste resultaten, omdat daarvoor de berekende duur van zonneschijn voor de zware bewolking 7—8 kleiner is dan in de

beide voorgaande tabellen en beter overeenstemt met de getallen der tabel IV.

Op grond hiervan is deze vergrootingsfactor gekozen bij de berekening van bewolking en duur van zonneschijn voor drie waarden van k nl. 1.305, 1.5 en 2, alle grooter dan de eenheid en dus overeenkomende met spitse wolken, omdat voor waarden kleiner dan de eenheid de verschuiving van het maximum zeker in de verkeerde richting, d. i. naar den kant van de zware bewolking zou plaats hebben. Inderdaad wordt hierdoor een verbetering der resultaten verkregen, zoodat het maximum nu met een schijnbare bewolking 5 correspondeert.

De invloed eener verandering van k op de plaats van het maximum is echter niet groot, zooals te verwachten was bij een kleine waarde van ϱ, waardoor R weinig met m verandert.

Een meer volledige overeenstemming tusschen berekening en waarneming zou slechts te verkrijgen zijn door aanwending van een minder eenvoudigen vergrootingsfactor.

Veel sterker is de invloed van k als de zonshoogte kleiner of ϱ grooter wordt; waarden als $k = 0.5$ of $k = 0.12$ b.v. bleken niet bruikbaar te zijn voor de berekening van den duur van zonneschijn in den winter, zoodat hiervoor, na verschillende proefnemingen, alleen de waarde $k = 0.25$ is aangenomen.

Hier, evenals voor de zomermaanden, geeft de factor $2 - \cos q$ de beste resultaten, ofschoon het maximum hierbij iets te klein uitvalt; de plaats van het maximum daarentegen is ongeveer juist, correspondeerend met een schijnbare bewolking 2.

Voor de wintermaanden zou dus een bijna volkomen overeenstemming tusschen berekening en waarneming te verkrijgen zijn door den factor een weinig te vergrooten en daarvoor b.v. $2.5 - 1.5 \cos q$ aan te nemen, 'tgeen niet strijdig zou zijn met de waarneming daar de vergrooting bij den horizon zeker meer is dan een tweevoudige.

De integratie-constanten $1 + k$ en $+ 1$ in de formule van I_1 (tabel VIII) moesten worden toegevoegd om voor deze uitdrukking de voorwaarde

$$I_1 = o \text{ voor } x = 0$$

te waarborgen.

Bij de berekening van de in I_3 voorkomende elliptische integralen is gebruik gemaakt van de „Funktionentafeln mit Formeln und Kurven von JAHNKE und EMDE”. Teubner 1909.

4. Het resultaat van dit onderzoek kan aldus worden geresumeerd: dat het mogelijk is langs theoretischen weg en op grond van eenvoudige onderstellingen rekenschap te geven van de door de waar-

neming gegeven verhouding tusschen bewolking en duur van zonneschijn. Daarbij verkrijgt men een numerieken maatstaf van den specifieken invloed der bewolking op bestraling en uitstraling, overeenkomstig den aard der bewolking in de verschillende jaargetijden.

In de beschouwingen, waarop de behandeling van dit probleem is gegrond, is aangenomen, dat zoowel bij de berekening van de schijnbare, geschatte bewolking W_s als bij de eveneens schijnbare bewolking R, afgeleid uit den duur van zonneschijn, een zelfde waarde van de ware bewolking W ten grondslag mag worden gelegd.

Deze onderstelling is zeker niet geheel juist; de eerste waarneming toch geschiedt bij opvallend licht, of juister uitgedrukt bij diffuse reflectie, de laatste bij doorvallend licht en het is waarschijnlijk dat (althans bij Cirri, Pseudo-cirri en Fracto-Cumuli), de losse, ijle wolken en wolkenranden licht doorlaten, niettegenstaande zij, bij gereflecteerd licht, den indruk opwekken van volledige bedekking van het beschaduwde deel van het hemelgewelf; hier staat tegenover dat de autographen reeds spoedig de registratie staken als de zonnestralen geabsorbeerd worden. Ook het feit, dat het zonnebeeld, door den glazen bol of de spleet van de zonneschijn-meters gevormd, niet klein is ten opzichte van de tijdschaal, zoodat, ook bij afwisselend licht en schaduw, een min of meer onafgebroken verkleuring kan plaats vinden, kan aanleiding geven tot een kleinere waarde van W, dan die afgeleid uit de geschatte bewolking. Beide factoren zijn echter bezwaarlijk in rekening te brengen, daar zij afhankelijk zijn van de snelheid van de wolkendrift, waardoor de al- dan niet-mogelijkheid eener registratie van betrekkelijk zwakke lichtstralen wordt bepaald.

Welke de invloed kan zijn van deze factoren kan alleen worden uitgemaakt door de proefneming, die echter niet gemakkelijk is uit te voeren. Deze toch zou voor een groot aantal van verschillende gevallen moeten worden genomen om te kunnen bepalen in hoeverre compensatie optreedt tusschen een te groot percentage van zonneschijn bij langzame en te klein percentage bij snelle beweging der wolken.

Ten slotte moge nog opgemerkt worden, dat met het feit, dat wolken veelal een platte basis en een hoogen top vertoonen rekening kan worden gehouden door halve ellipsoiden te beschouwen wier equatoriaal vlak in het vlak $M_s\ M_1\ ..\ M_n$ is gelegen; de rekening wordt hierdoor slechts weinig veranderd en op de resultaten heeft dit weinig invloed omdat dan, wel is waar, de duur van zonneschijn voor een gegeven waarde van W grooter wordt, maar daarentegen de schijnbare bewolking afneemt, zoodat de som geen belangrijke verandering ondergaat.

TABEL VI.

Berekening voor Bolvorm

De Bilt, Juni + Juli: $\alpha = 37°42'.5$

	W	W_s	Z	$W_s + Z$	
30°	0.577	0.922	0.270	119.2	$k = 1$
35	0.521	0.894	0.342	123.6	
40	0.466	0.862	0.411	127.3	$1 = \frac{1 + \sin\beta}{\cos\beta} W$
45	0.414	0.824	0.476	130.0	
50	0.364	0.781	0.540	132.1	$R = \frac{W}{\cos\beta}$
55	0.315	0.732	0.601	133.3	
60	0.268	**0.677**	0.661	**133.8**	$I_1 = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \sin\beta}{1 - \sin\beta} - \ln\cos\beta$
65	0.222	0.611	0.720	133.1	
70	0.176	0.538	0.777	131.5	
75	0.132	0.450	0.833	128.3	
80	0.088	0.345	0.889	123.4	
85	0.044	0.211	0.945	115.6	

30°	0.693	0.931	0.124	105.5	
35	0.616	0.899	0.221	112.0	
40	0.542	0.861	0.315	117.6	$1 = \frac{2 - \cos^2\beta}{\cos\beta} W$
45	0.471	0.817	0.405	122.2	
50	0.405	0.769	0.488	125.7	$R = \frac{W}{\cos\beta}$
55	0.343	0.714	0.566	128.0	
60	0.286	0.655	0.638	129.3	
65	0.232	**0.589**	0.707	**129.6**	$I_2 = \ln \frac{1 + \sin\beta}{1 - \sin\beta} - \sin\beta$
70	0.182	0.515	0.770	128.5	
75	0.134	0.430	0.831	126.1	
80	0.088	0.329	0.889	121.8	
85	0.044	0.202	0.944	114.6	

	W	W_s	Z	$W'_s + Z$
30	0.764	0.947	0.035	98.2
35	0.694	0.919	0.123	104.2
40	0.621	0.883	0.215	109.8
45	0.547	0.841	0.309	115.0
50	0.474	0.791	0.401	119.2
55	0.402	0.734	0.492	122.6
60	0.333	0.670	0.579	124.9
65	0.268	**0.598**	0.661	**125.9**
70	0.206	0.518	0.739	125.7
75	0.149	0.427	0.812	123.9
80	0.095	0.322	0.880	120.2
85	0.046	0.194	0.942	113.6

$$1 = \frac{2 - \cos\beta}{\cos\beta} W$$

$$R = \frac{W}{\cos\beta}$$

$$I_3 = \ln \frac{1 + \sin\beta}{1 - \sin\beta} - \beta$$

TABEL VII

Berekening voor spitse wolken: k > 1. De Bilt Juni—Juli: $\alpha = 37°42'.5$.

β	W	W_s	Z	Som
30°	0.704	0.933	0.002	93.5%
35	0.625	0.900	0.114	101.4
40	0.547	0.860	0.225	108.5
45	0.470	0.814	0.333	114.7
50	0.399	0.761	0.435	119.6
55	0.332	0.701	0.530	123.1
60	0.270	0.639	0.618	125.7
65	0.213	**0.567**	0.698	**126.5**
70	0.162	0.492	0.770	126.2
75	0.116	0.406	0.836	124.2
80	0.073	0.307	0.896	120.3
85	0.035	0.189	0.967	115.6

$k = 1.305$

$$1 = \sqrt{1 + m^2 \sin^2\beta}\, \frac{2 - \cos\beta}{\operatorname{Cos}\beta} W$$

$$R = \frac{\sqrt{1 + m^2 \sin^2\beta}}{\cos\beta} W$$

$$I_3 = k \ln \frac{\sqrt{1 + m^2 x^2} + kx}{\sqrt{1 + m^2 x^2} - kx} - m \ln \frac{\sqrt{1 + m^2 x^2} + mx}{\sqrt{1 + m^2 x^2} - mx} - \int_{\pi/2 - \beta}^{\pi/2} d\varphi \sqrt{1 - n^2 \sin^2\varphi}$$

$$m^2 = k^2 - 1 \quad n^2 = \frac{k^2 - 1}{k^2} \quad x = \sin\beta$$

β	W	W_s	Z	Som	
30°	0.667	0.925	0.000	92.5%	
35	0.584	0.889	0.106	99.5	
40	0.504	0.847	0.228	107.5	$f_3 = 2 - \cos\varphi$
45	0.429	0.800	0.343	114.3	
50	0.360	0.749	0.449	119.8	
55	0.297	0.688	0.546	123.4	$k = 1.5$
60	0.245	0.625	0.633	125.8	
65	0.188	**0.556**	0.711	**126.7**	
70	0.142	0.481	0.782	126.3	
75	0.101	0.397	0.845	124.2	
80	0.064	0.301	0.902	120.3	
85	0.030	0.183	0.953	113.6	

30°	0.577	0.905	0.000	90.5%	
35	0.492	0.866	0.094	96.0	$f_3 = 2 - \cos\varphi$
40	0.415	0.821	0.236	105.7	
45	0.346	0.768	0.363	113.1	
50	0.285	0.719	0.475	119.4	$k = 2$
55	0.232	0.662	0.573	123.5	
60	0.185	0.601	0.659	126.0	
65	0.144	**0.536**	0.735	**127.1**	
70	0.108	0.464	0.801	126.5	
75	0.076	0.384	0.860	124.4	
80	0.048	0.292	0.911	120.3	
85	0.023	0.179	0.958	113.7	

TABEL VIII.

Berekening voor platte wolken: $k < 1 = 0.25$.

De Bilt. December + Januari: $\alpha = 78^\circ\, 37'$.

β	W	W_s	Z	*Som*
40	0.596	0.912	0.052	96.4
45	0.568	0.888	0.094	98.2
50	0.543	0.875	0.135	101.0
55	0.518	0.854	0.175	102.9
60	0.492	0.829	0.216	104.5
65	0.462	0.798	0.263	106.1
70	0.425	0.753	0.323	107.6
75	0.372	0.683	0.407	109.0
80	0.290	**0.563**	0.537	**110.0**
82^5	0.230	0.464	0.634	109.8
85	0.166	0.353	0.736	108.9
87^5	0.086	0.202	0.863	106.5

$$1 = \sqrt{1 - m^2 \sin^2\beta} \quad \frac{1 + \sin\beta}{\cos\beta}\, W$$

$$R = \frac{\sqrt{1 \quad m^2 \sin^2\beta}}{\cos}\, W$$

$$I_1 = \frac{k}{2}\, ln\, \frac{\sqrt{1 - m^2 x^2} + kx}{\sqrt{1 - m^2 x^2} - kx}$$

$$+ m\, bg \sin (mx)$$

$$+ k\, ln\, \frac{\sqrt{1 - m^2 x^2} + k}{(1 + k)\sqrt{1 - x^2}}$$

$$+ 1 - \sqrt{1 - m^2 x^2}$$

$m^2 = k^2 - 1 \qquad x = \sin\beta$

β	W	W_s	Z	*Som*
40	0.693	0.912	0.000	91.2
45	0.647	0.886	0.000	88.6
50	0.604	0.859	0.037	89.6
55	0.564	0.829	0.102	93.0
60	0.524	0.797	0.164	96.1
65	0.495	0.759	0.229	98.8
70	0.438	0.710	0.302	101.2
75	0.378	0.639	0.397	103.6
80	0.293	0.525	0.534	105.9
82^5	0.235	0.441	0.625	106.6
85	0.166	**0.331**	0.736	**106.7**
87^5	0.086	0.202	0.863	106.5

$$1 = \sqrt{1 - m^2 \sin^2\beta} \quad \frac{2 - \cos^2\beta}{\cos\beta}\, W$$

$$R = \frac{\sqrt{1 - m^2 \sin^2\beta}}{\cos\beta}\, W$$

$$I_2 = k\, ln\, \frac{\sqrt{1 - m^2 x^2} + kx}{\sqrt{1 - m^2 x^2} - kx}$$

$$- \tfrac{1}{2} x \sqrt{1 - m^2 x^2}$$

$$+ \frac{4 m^2 - 1}{2m}\, bg \sin (mx)$$

$m^2 = k^2 - 1 \qquad x = \sin\beta$

β	W	W_s	Z	Som	
40	0.793	0.949	0.000	94.9	
45	0.750	0.901	0.000	90.1	$1-\sqrt{1-m^2\sin^2\beta}$ $\quad \frac{2-\cos\beta}{\cos\beta}W$
50	0.706	0.890	0.000	89.0	
55	0.660	0.860	0.000	86.0	$R=\frac{\sqrt{1-m^2\sin^2\rho}}{\cos\rho}W$
60	0.612	0.823	0.026	84.9	
65	0.559	0.778	0.109	88.7	$I_3=k\ln\frac{\sqrt{1-m^2x^2}+kx}{\sqrt{1-m^2x^2}-kx}$
70	0.497	0.719	0.207	92.6	$+2m\,bg\sin(mx)$
75	0.420	0.637	0.341	97.8	$-\int_0^\beta d\sqrt{1-m^2\sin^2\varphi}$
80	0.316	0.513	0.497	101.0	
82^5	0.249	0.421	0.603	102.4	$m^2=k^2-1 \qquad x=\sin\beta$
85	0.173	0.315	0.724	103.9	
87^5	0.088	0.178	0.860	103.8	

Wiskunde. — De Heer W. KAPTEYN biedt eene mededeeling aan van den Heer J. G. RUTGERS over: „*Toepassingen van* SONINE'S *uitbreiding van* ABEL'S *integraalvergelijking.*"

(Mede aangeboden door den Heer JAN DE VRIES).

SONINE[1]) heeft aan ABEL'S integraalvergelijking een uitbreiding gegeven, die op 't volgende neerkomt.

De onbekende functie u in de vergelijking

$$f(x)=\int_a^x \psi(x-\xi)\,u(\xi)d\xi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1a)$$

wordt bepaald door

$$u(x)=\int_a^x \sigma(x-\xi)\,f'(\xi)d\xi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2a)$$

waarbij wordt ondersteld: $f(x)$ eindig en continu, $f'(x)$ eindig voor $a \leqq x \leqq b$, $f(a)=0$. Bovendien hangen σ en ψ op de volgende wijze samen:

Zij

$$\varphi(y)=\sum_0^\infty c_m y_m \quad , \quad \frac{1}{\varphi(y)}=\sum_0^\infty d_n y^n,$$

[1]) Acta Matem. **4**; 1884.

dan zal, zoo

$$a_m = \frac{c_m}{\Gamma(m-\lambda+1)} \quad , \quad b_n = \frac{d_n}{\Gamma(n+\lambda)}$$

$$\psi(x) = x^{-\lambda} \sum_0^\infty a_m x^m \text{ en } \sigma(x) = x^{-(1-\lambda)} \sum_0^\infty b_n x^n,$$

en is tevens λ gebonden aan de voorwaarde $1 > \lambda > 0$.

Dit vrij ingewikkelde verband tusschen ψ en σ beperkt het aantal toepassingen met eenige practische beteekenis zeer. Zoo geeft SONINE er feitelijk twee, want de derde levert, zooals we zullen zien, niets nieuws.

1. ABEL's vergelijking komt voor den dag, wanneer we in ($1a$) nemen: $\psi(x) = \frac{1}{x^\lambda}$ $(1 > \lambda > 0)$. Hierdoor is $a_0 = 1$, $a_m = 0$ $(m > 0)$, waardoor $c_0 = \Gamma(1-\lambda)$, $c_m = 0$ $(m > 0)$ en dus

$$\varphi(y) = \Gamma(1-\lambda) \quad , \quad \frac{1}{\varphi(y)} = \frac{1}{\Gamma(1-\lambda)};$$

verder

$$d_0 = \frac{1}{\Gamma(1-\lambda)} \quad , \quad d_n = 0 \ (n > 0)$$

en dus

$$b_0 = \frac{1}{\Gamma(1-\lambda)\Gamma(\lambda)} = \frac{\sin \lambda\pi}{\pi} \quad , \quad b_n = 0 \ (n > 0).$$

Ten slotte volgt:

$$\sigma(x) = \frac{\sin \lambda\pi}{\pi} \cdot \frac{1}{x^{1-\lambda}}.$$

Substitutie van ψ en σ in ($1a$) en ($1b$) geeft nu:

$$f(x) = \int_a^x \frac{u(\xi)}{(x-\xi)^\lambda} d\xi \quad , \quad u(x) = \frac{\sin \lambda\pi}{\pi} \int_a^x \frac{(x-\xi)^{1-\lambda}}{f'(\xi)} d\xi \quad . \quad . \quad (2)$$

2. Voor de tweede toepassing gaat SONINE uit van [1]):

$$\varphi(y) = \Gamma(1-\lambda) e^{-\frac{z^2 y}{4}} = \Gamma(1-\lambda) \sum_0^\infty \frac{(-1)^m \left(\frac{z^2 y}{4}\right)^m}{m!},$$

zoodat

$$c_m = \Gamma(1-\lambda) \frac{(-1)^m \left(\frac{z^2}{4}\right)^m}{m!}, \text{ dus } a_m = \Gamma(1-\lambda) \cdot \frac{(-1)^m \left(\frac{z}{2}\right)^{2m}}{m! \, \Gamma(m-\lambda+1)},$$

---

[1]) De factor $\Gamma(1-\lambda)$ is om practische redenen toegevoegd.

waardoor:

$$\psi(x) = \Gamma(1-\lambda)x^{-\lambda} \sum_0^\infty \frac{(-1)^m \left(\frac{z\sqrt{x}}{2}\right)^{2m}}{m!\ \Gamma(m-\lambda+1)} = \Gamma(1-\lambda)\left(\frac{z}{2}\right)^{\lambda} x^{-\frac{\lambda}{2}} I_{-\lambda}(z\sqrt{x})$$

Verder is

$$\frac{1}{\varphi(y)} = \frac{1}{\Gamma(1-\lambda)} e^{\frac{z^2 y}{4}} = \frac{1}{\Gamma(1-\lambda)} \sum_0^\infty \frac{\left(\frac{z^2 y}{4}\right)^n}{n!},$$

zoodat

$$d_n = \frac{1}{\Gamma(1-\lambda)} \cdot \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{2n}}{n!},$$

dus

$$b_n = \frac{1}{\Gamma(1-\lambda)} \cdot \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{2n}}{n!\ \Gamma(n+\lambda)} = \frac{\sin\lambda\pi\ \Gamma(\lambda)}{\pi} \cdot \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{2n}}{n!\ \Gamma(n+\lambda)},$$

waardoor

$$\sigma(x) = \frac{\sin\lambda\pi\ \Gamma(\lambda)}{\pi} x^{-(1-\lambda)} \sum_0^\infty \frac{\left(\frac{z\sqrt{x}}{2}\right)^{2n}}{n!\,\Gamma(n+\lambda)} =$$

$$= \frac{i^{1-\lambda} \sin\lambda\pi\ \Gamma(\lambda)}{\pi} \left(\frac{z}{2}\right)^{1-\lambda} x^{-\frac{1-\lambda}{2}} I_{-(1-\lambda)}(iz\sqrt{x}).$$

Door substitutie dezer waarden van ψ en σ gaan ($1a$) en ($1b$) over in:

$$f(x) = \Gamma(1-\lambda)\left(\frac{z}{2}\right)^{\lambda} \int_a^x (x-\xi)^{-\frac{\lambda}{2}} I_{-\lambda}(z\sqrt{x-\xi})\, u(\xi)\, d\xi \quad . \quad . \quad (3a)$$

met

$$u(x) = \frac{i^{1-\lambda}\sin\lambda\pi\ \Gamma(\lambda)}{\pi}\left(\frac{z}{2}\right)^{1-\lambda} \int_a^x (x-\xi)^{-\frac{1-\lambda}{2}} I_{-(1-\lambda)}(iz\sqrt{x-\xi}) f'(\xi) d\xi. \quad (3b)$$

Voor $\lambda = \frac{1}{2}$ volgen hieruit nog belangrijke betrekkingen, zooals Sonine reeds opmerkte. De vormen van Abel komen voor den dag, wanneer men neemt $z = 0$.

3. Als derde toepassing geeft Sonine:

$$\varphi(y) = \Gamma(1-\lambda)(1+zy)^{-(1-\lambda)} = \sum_0^\infty (-1)^m \frac{\Gamma(m-\lambda+1)}{m!} (zy)^m,$$

waardoor

$$c_m = (-1)^m \cdot \frac{\Gamma(m-\lambda+1)}{m!} z^m \quad , \quad a_m = \frac{(-1)^m z^m}{m!},$$

dus

$$\psi(x) = x^{-\lambda} \sum_0^\infty (-1)^m \frac{(zx)^m}{m!} = \frac{e^{-zx}}{x^\lambda}.$$

Verder volgt

$$\frac{1}{\varphi(y)} = \frac{1}{\Gamma(1-\lambda)}(1+zy)^{1-\lambda} = \frac{\lambda-1}{\Gamma(1-\lambda)\Gamma(\lambda)} \sum_0^\infty (-1)^n \frac{\Gamma(n+\lambda-1)}{n!}(zy)^n,$$

zoodat

$$d_n = \frac{(\lambda-1)\sin\lambda\pi}{\pi} \cdot \frac{(-1)^n \Gamma(n+\lambda-1)}{n!} z^n, \; b_n = \frac{(\lambda-1)\sin\lambda\pi}{\pi} \frac{(-1)^n z^n}{n!(n+\lambda-1)}$$

en dus

$$\sigma(x) = \frac{(\lambda-1)\sin\lambda\pi}{\pi} x^{\lambda-1} \sum_0^\infty \frac{(-1)^n (zx)^n}{n!(n+\lambda-1)},$$

waaraan SONINE een anderen vorm geeft, die echter niet juist is. Beter ware 't er voor te schrijven:

$$\sigma(x) = \frac{\sin\lambda\pi}{\pi}\left[\frac{1}{x^{1-\lambda}} - (1-\lambda)\sum_1^\infty (-1)^n \frac{z^n x^{n+\lambda-1}}{n!(n+\lambda-1)}\right],$$

immers blijkt nu weer duidelijk, dat voor $z=0$ ψ en σ weer de gedaante aannemen als in § 1.

Substitutie van ψ en σ in ($1a$) en ($1b$) (SONINE laat dit hierbij achterwege) geeft thans:

$$f(x) = \int_a^x \frac{e^{-z(x-\xi)}}{(x-\xi)^\lambda} u(\xi)\, d\xi, \quad \ldots \ldots \quad (4a)$$

met

$$u(x) = \frac{\sin\lambda\pi}{\pi}\int_a^x \frac{f'(\xi)}{(x-\xi)^{1-\lambda}} d\xi - \frac{(1-\lambda)\sin\lambda\pi}{\pi}\int_a^x f'(\xi)\left\{\sum_1^\infty \frac{(-1)^n z^n (x-\xi)^{n+\lambda-1}}{n!(n+\lambda-1)}\right\} d\xi.$$

Door partieele integratie gaat, daar $1 > \lambda > 0$ en $f(a) = 0$, de laatste integraal over in

$$\int_a^x f(\xi)\left\{\sum_1^\infty (-1)^n \frac{z^n (x-\xi)^{n+\lambda-2}}{n!}\right\} d\xi,$$

zoodat

$$u(x) = \frac{\sin\lambda\pi}{\pi}\int_a^x \frac{f'(\xi)}{(x-\xi)^{1-\lambda}} d\xi - \frac{(1-\lambda)\sin\lambda\pi}{\pi}\int_a^x \frac{e^{-z(x-\xi)}-1}{(x-\xi)^{2-\lambda}} f(\xi)\, d\xi \quad . \quad (4b)$$

Dat ($4a$) en ($4b$) feitelijk niets nieuws voorstellen, blijkt onmiddellijk, wanneer men substitueert:

$$f(x) = e^{-zx} f_1(x) \quad \text{en} \quad u(x) = e^{-zx} u_1(x),$$

waardoor toch (4a) direct de gedaante van Abel's vergelijking aanneemt, en (4b) als haar oplossing gemakkelijk in den gewonen vorm gebracht kan worden.

In de volgende paragraphen zullen we tot werkelijk nieuwe toepassingen worden gevoerd.

4. Zij allereerst:

$$\varphi(y) = \Gamma(1-\lambda)\,(1+z^2y^2)^{-\frac{1-\lambda}{2}} = \frac{\Gamma(1-\lambda)}{\Gamma\left(\frac{1-\lambda}{2}\right)} \sum_0^\infty (-1)^m \frac{\Gamma\left(m+\frac{1-\lambda}{2}\right)}{m!} (zy)^{2m},$$

waardoor, onder toepassing van:

$$\Gamma(\alpha)\,\Gamma(\alpha+\tfrac{1}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2^{2\alpha-1}} \cdot \Gamma(2\alpha) \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

$$c_{2m} = \frac{\Gamma\left(1-\frac{\lambda}{2}\right)}{2^\lambda \sqrt{\pi}} \cdot (-1)^m \frac{\Gamma\left(m+\frac{1-\lambda}{2}\right)}{m!} z^{2m}, \quad c_{2m+1} = 0$$

en dus, wederom wegens (5):

$$a_{2m} = \frac{\Gamma\left(1-\frac{\lambda}{2}\right)}{2^\lambda \sqrt{\pi}} \cdot (-1)^m \frac{\Gamma\left(m+\frac{1-\lambda}{2}\right)}{m!\,\Gamma(2m-\lambda+1)} z^{2m} =$$

$$= \Gamma\left(1-\frac{\lambda}{2}\right) \cdot (-1)^m \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{2m}}{m!\,\Gamma\left(m-\frac{\lambda}{2}+1\right)}, \quad a_{2m+1} = 0,$$

zoodat:

$$\psi(x) = x^{-\lambda}\,\Gamma\left(1-\frac{\lambda}{2}\right) \sum_0^\infty \frac{(-1)^m \left(\frac{zx}{2}\right)^{2m}}{m!\,\Gamma\left(m-\frac{\lambda}{2}+1\right)} = \Gamma\left(1-\frac{\lambda}{2}\right)\left(\frac{z}{2x}\right)^{\frac{\lambda}{2}} I_{-\frac{\lambda}{2}}(zx)$$

Verder is:

$$\frac{1}{\varphi(y)} = \frac{1}{\Gamma(1-\lambda)} \cdot (1+z^2y^2)^{\frac{1-\lambda}{2}} = \frac{1}{\Gamma(1-\lambda)\,\Gamma\left(\frac{\lambda-1}{2}\right)} \cdot \sum_0^\infty (-1)^n \frac{\Gamma\left(n-\frac{1-\lambda}{2}\right)}{n!} (zy)^{2n},$$

waardoor, gelet op (5):

$$d_{2n} = \frac{(\lambda-1)\,\Gamma\left(\frac{\lambda}{2}\right)}{2^{2-\lambda}\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sin \lambda\pi}{\pi} \cdot (-1)^n \frac{\Gamma\left(n - \frac{1-\lambda}{2}\right)}{n!}\, z^{2n}\ ,\ d_{2n+1} = 0$$

en dus, weer wegens (5):

$$b_{2n} = \frac{(\lambda-1)\,\Gamma\left(\frac{\lambda}{2}\right)}{2^{2-\lambda}\sqrt{\pi}}\ \frac{\sin \lambda\pi}{\pi} \cdot (-1)^n \frac{\Gamma\left(n - \frac{1-\lambda}{2}\right)}{n!\,\Gamma(2n+\lambda)}\, z^{2n} =$$

$$= (\lambda-1)\,\Gamma\left(\frac{\lambda}{2}\right) \frac{\sin \lambda\pi}{\pi} \cdot (-1)^n \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{2n}}{n!\,\Gamma\left(n+\frac{\lambda}{2}\right)(2n+\lambda-1)}\ ,\ b_{2n+1} = 0,$$

zoodat

$$\sigma(x) = (\lambda-1)\ \Gamma\left(\frac{\lambda}{2}\right) \frac{\sin \lambda\pi}{\pi} \sum_0^\infty (-1)^n \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{2n}}{n!\,\Gamma\left(n+\frac{\lambda}{2}\right)} \cdot \frac{x^{2n+\lambda-1}}{2n+\lambda-1} =$$

$$= \frac{\sin \lambda\pi}{\pi} \cdot \frac{1}{x^{1-\lambda}} - (1-\lambda)\ \Gamma\left(\frac{\lambda}{2}\right) \frac{\sin \lambda\pi}{\pi} \sum_1^\infty (-1)^n \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{2n}}{n!\ \Gamma\left(n+\frac{\lambda}{2}\right)} \frac{x^{2n+\lambda-1}}{2n+\lambda-1}.$$

Voor $z = 0$ zijn we blijkbaar weer in het bijzondere geval van Abel's probleem (§ 1).

Substitueeren we de thans gevonden ψ en σ in (1*a*) en (1*b*), dan krijgen we de integraalvergelijking

$$f(x) = \Gamma\left(1-\frac{\lambda}{2}\right)\left(\frac{z}{2}\right)^{\frac{\lambda}{2}} \int_a^x (x-\xi)^{-\frac{\lambda}{2}}\, I_{-\frac{\lambda}{2}}\{z(x-\xi)\}\, u(\xi)\, d\xi, \quad (6a)$$

waarbij als oplossing behoort:

$$u(x) = \frac{\sin \lambda\pi}{\pi} \int_a^x \frac{f'(\xi)}{(x-\xi)^{1-\lambda}}\, d\xi\ -$$

$$- \frac{\sin \lambda\pi\,(1-\lambda)\ \Gamma\left(\frac{\lambda}{2}\right)}{\pi} \int_a^x f'(\xi)\, d\xi \left\{\sum_1^\infty (-1)^n \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{2n}}{n!\ \Gamma\left(n+\frac{\lambda}{2}\right)} \cdot \frac{(x-\xi)^{2n+\lambda-1}}{2n+\lambda-1}\right\}$$

Daar $1 > \lambda > 0$, $f(a) = 0$ en $f(x)$ eindig, gaat de laatste integraal door partiëele integratie over in

$$\int_a^x f(\xi)\,d\xi \left\{ \sum_1^\infty (-1)^n \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{2n} (x-\xi)^{2n+\lambda-2}}{n!\,\Gamma\left(n+\frac{\lambda}{2}\right)} \right\},$$

zoodat we vinden:

$$\left.\begin{array}{l} u(x) = \frac{\sin\lambda\pi}{\pi} \int_a^x \frac{f'(\xi)}{(x-\xi)^{1-\lambda}}\,d\xi - \\ -\frac{\sin\lambda\pi\,(1-\lambda)}{\pi} \int_a^x \left[\Gamma\left(\frac{\lambda}{2}\right)\left(\frac{z}{2}\right)^{1-\frac{\lambda}{2}} I_{-\left(1-\frac{\lambda}{2}\right)}\{z(x-\xi)\} - \frac{1}{(x-\xi)^{2-\lambda}} \right] f(\xi)\,d\xi \end{array}\right\} \quad (6b)$$

5. Op soortgelijke wijze vindt men door uit te gaan van

$$\varphi(y) = \Gamma(1-\lambda)\,(1+z^2y^2)^{-1+\frac{\lambda}{2}} = \frac{\Gamma(1-\lambda)}{\Gamma\left(1-\frac{\lambda}{2}\right)} \sum_0^\infty (-1)^m \frac{\Gamma\left(m+1-\frac{\lambda}{2}\right)}{m!} (zy)^{2m}$$

en

$$\frac{1}{\varphi(y)} = \frac{1}{\Gamma(1-\lambda)}(1+z^2y^2)^{1+\frac{\lambda}{2}} = \frac{1}{\Gamma(1-\lambda)\,\Gamma\left(\frac{\lambda}{2}-1\right)} \sum_0^\infty (-1)^n \frac{\Gamma\left(n+\frac{\lambda}{2}-1\right)}{n!} (zy)^{2n}$$

achtereenvolgens:

$$\psi(x) = \Gamma\left(\frac{1-\lambda}{2}\right)\frac{z}{2}\cdot\left(\frac{2x}{z}\right)^{\frac{1-\lambda}{2}} I_{-\frac{1+\lambda}{2}}(zx),$$

$$\sigma(x) = \frac{\sin\lambda\pi}{\pi}\cdot\frac{1}{x^{1-\lambda}} - (2-\lambda)\,\Gamma\left(\frac{\lambda+1}{2}\right)\frac{\sin\lambda\pi}{\pi}\sum_1^\infty (-1)^n \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{2n}}{n!\,\Gamma\left(n+\frac{\lambda+1}{2}\right)}\cdot\frac{x^{2n+\lambda-1}}{2n+\lambda-2}$$

We kunnen hierbij weer opmerken, dat voor $z=0$ de bijzondere vormen als bij ABEL's probleem voor den dag komen.

Substitutie in $(1a)$ en $(1b)$ geeft de integraalvergelijking

$$f(x) = \Gamma\left(\frac{1-\lambda}{2}\right)\left(\frac{z}{2}\right)^{\frac{1+\lambda}{2}} \int_a^x (x-\xi)^{\frac{1-\lambda}{2}} I_{-\frac{1+\lambda}{2}}\{z(x-\xi)\}\,u(\xi)\,d\xi, \quad (7a)$$

vergezeld van haar oplossing:

$$u(x) = \frac{\sin \lambda\pi}{\pi} \int_a^x \frac{f'(\xi)}{(x-\xi)^{1-\lambda}} \, d\xi -$$

$$- \frac{\sin \lambda\pi \, (2-\lambda)}{\pi} \Gamma\left(\frac{\lambda+1}{2}\right) \int_a^x f'(\xi) d\xi \, . \left\{ \sum_1^\infty (-1)^n \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{2n}}{n! \, \Gamma\left(n+\frac{\lambda+1}{2}\right)} \cdot \frac{(x-\xi)^{2n+\lambda-1}}{2n+\lambda-2} \right\},$$

waarvan de laatste integraal door partiëele integratie overgebracht kan worden in den vorm:

$$\int_a^x f(\xi) \, d\xi \, . \left\{ \sum_1^\infty (-1)^n \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{2n}}{n! \, \Gamma\left((n + \frac{\lambda+1}{2}\right)} \cdot \frac{(2n+\lambda-1)(x-\xi)^{2n+\lambda-2}}{2n+\lambda-2} \right\} =$$

$$= \int_a^x f(\xi) \, d\xi \, . \left\{ \sum_1^\infty (-1)^n \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{2n} (x-\xi)^{2n+\lambda-2}}{n! \, \Gamma\left(n + \frac{\lambda+1}{2}\right)} \right\} +$$

$$+ \int_a^x f(\xi) \, d\xi \, . \left\{ \sum_1^\infty (-1)^n \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{2n}}{n! \, \Gamma\left(n + \frac{\lambda+1}{2}\right)} \cdot \frac{(x-\xi)^{2n+\lambda-2}}{2n+\lambda-2} \right\};$$

het laatste deel weer partieel integreerende, vindt men er voor, zoo men stelt: $f^{(-1)}(x) = \int_a^x f(\xi) \, d\xi$:

$$\int_a^x f^{(-1)}(\xi) \, d\xi \, . \left\{ \sum_1^\infty (-1)^n \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{2n} (x-\xi)^{2n+\lambda-3}}{n! \, \Gamma\left(n + \frac{\lambda+1}{2}\right)} \right\}.$$

Samenvattende krijgen we de volgende gedaante voor de oplossing van (7*a*):

$$\left.\begin{aligned} u(x) = \frac{\sin \lambda \pi}{\pi} \int_a^x \frac{f'(\xi)}{(x-\xi)^{1-\lambda}} d\xi - \\ - \frac{\sin \lambda \pi \, (2-\lambda)}{\pi} \int_a^x \left[\Gamma\left(\frac{\lambda+1}{2}\right) \left(\frac{z}{2}\right)^{\frac{1-\lambda}{2}} (x-\xi)^{-\frac{3-\lambda}{2}} I_{-\frac{1-\lambda}{2}} \{z(x-\xi)\} - \right. \\ \left. - \frac{1}{(x-\xi)^{2-\lambda}} \right] \left\{ f(\xi) + \frac{f^{(-1)}(\xi)}{x-\xi} \right\} d\xi \end{aligned} \right\} (7b)$$

Physiology. — De Heer ZWAARDEMAKER biedt eene mededeeling aan: *„Over de beoordeeling van hoortoestellen met behulp van de instelmethode"*.

In een vorig artikel [1]) werd tot beginsel gekozen, dat van een pathologisch gehoororgaan desgevorderd het toongehoor in de spraakzône (a_1 tot e_3) behoort te worden nagegaan en eerst daarna een hoortoestel gezocht. De versterkende invloed van het laatste moet aanvullen, wat aan het eerste ontbreekt. Vroeger werd het toesteldeel van dit program met behulp van microphoon (in camera plumbica) [2]) en snaargalvanometer uitgevoerd. Eenvoudiger en beter kan het met Lord RAYLEIGH's instelmethode geschieden.

§ 1. *Resonantievrije opstelling van het meetspiegeltje.*

ZERNOV heeft het kleine meetspiegeltje [3]), dat schuin op den geluidsstroom is geplaatst, vrij te midden van een gaasomhulling opgesteld. Men ontgaat dan alle resonantie, maar de gevoeligheid is gering. Ik heb daarom voor mijn doel een toegangsbuisje van de afmetingen van den gehoorgang genomen en daarvoor een trechtertje geplaatst, waarvan de resonantietoon boven de spraakzône is gelegen en welks monding in afmeting ongeveer met de oorschelp overeenstemt. Op die wijze is er geen andere resonantie, dan die, waaraan het menschelijk oor altijd is onderworpen. Op de plaats, waar zich bij het luisteren het trommelvlies bevindt, hangt het meetspiegeltje. Onderscheid is er in zooverre, dat zoodra zich staande golven vormen, op het trommelvlies altijd een knoop ligt, op het spiegeltje daarentegen een buik; want het trommelvlies is door de keten van gehoorbeentjes sterk gedempt, terwijl het spiegeltje niets dan luchtdemping heeft [4]).

De wijdte van den kunstmatigen gehoorgang is 6 m.M., de doorsnede van het spiegeltje, dat in de proefreeks gebruikt werd, 4 m.M. Het staat onder een hoek van 45° vlak voor het einde van den gehoorgang. In den trechter, die de oorschelp vertegenwoordigt, is een klein propje watten gedaan, om de luchtstroomen af te houden. De opvangwijdte van dezen trechter is 21 c.M². De gedekte houten

[1]) „Over hoortoestellen". Nederl. Tijdschr. v. Geneesk. 1912. II. blz. 1101.

[2]) „Eine Camera plumbica für Mikrophone". Zeitschr. für biol. Technik. Bd. II. S. 340.

[3]) Bij ZERNOV vindt men nog het magneetje ter verkrijging van een vasten nulstand; ik nam ter vereenvoudiging de toevlucht tot een platten Wollastondraad. (Zie Zittingsverslag van 19 Juni 1913).

[4]) VIOLLE, Acoustique, 1892, p. 108.

pijpen, zoo sterk mogelijk aangeblazen, mits niet voerend tot overslaan, of buitengewone onrust, geven van uit 1 M. afstand bij opname in de camera silenta (volmaakt rustige nulstand, ontbreken van resonantie in het vertrek, welks wand met dik paardenhaar bekleed is) den volgenden uitslag: a_1 3 (5), ais_1 5, b_1 1 (3), c_2 1 (5), cis_2 2 (3), d_2 1 (2), dis_2 1, e_2 1, f_2 1, fis_2 1, g_2 3 (2), gis_2 2½ (1), a_2 4 (2), ais_2 3 (2), b_2 2, c_3 2, cis_3 1, d_3 1, dis_3 1 (2), c_3 4 (6) [1].

De gang van het onderzoek is nu hoogst eenvoudig. Men laat de op 1 meter geplaatste orgelpijp toon voor toon tweemaal klinken, eenmaal met het hoortoestel, een ander maal met den vergelijkingstrechter. De verhouding van beide getallen doet de versterking kennen.

§ 2. *Hoortoestellen met electie, zonder te hulp nemen van vreemde energie.*

In de reeds aangehaalde verhandeling werd een indeeling der hoortoestellen beproefd in 5 rubrieken: 1°. toestellen, een verloren gegaan geleidingstoestel vervangend, 2°. de geluidsbron als het ware naderbij brengend, 3°. de opvangruimte vergrootend, 4°. een bepaalde groep van tonen door resonantie versterkend, 5°. versterkend door te hulp nemen van vreemde energie. Kortheidshalve worden hier slechts de twee laatste groepen behandeld.

Tot de rubriek der hoortoestellen met electie voor bepaalde tonen behoort het overgroote deel der hoorhoorns, die men door doove lieden ziet gebruiken. In zulke toestellen berust de geluidsversterking echter niet uitsluitend op electie maar wordt zij daarenboven verkregen door vergrooting van de opvangvlakte en het verminderen van den afstand tot den spreker. In sterke mate komen zulke neveneigenschappen toe aan een toestel van Guye, dat hier te land groote verbreiding heeft verkregen. Toetst men het aan de instelmethode en vraagt men zich af hoeveel maal sterker het geluid door dit toestel toon voor toon wordt, dan is de bevinding als volgt: (zie p. 275)

Van de 3 bepalingen, met dit toestel uitgevoerd, is die in resonantievrije opstelling de betrouwbaarste. Bij de vroeger toegepaste methode bleef de mogelijkheid, dat een verwringen der uitkomsten plaats had door bevoorrechting van bepaalde tonen. Hier is deze stoornis geheel uitgesloten, daar geen andere resonanties voorhanden zijn, dan die, welke in het menschelijk oor juist zoo worden aangetroffen (gehoorgang, oorschelp).

---

[1]) De tusschen haakjes geplaatste cijfers hebben betrekking op een opname in een ander vertrek, waarin een deel der proeven plaats had.

GUYE's hoortoestel groot model van modern maaksel, (191 c.M² opvangruimte). (Aantal malen dat het geluid versterkt wordt, vergeleken met een opvangtrechter, welks mondwijdte ongeveer de grootte van de oorschelp heeft (21 c.M² opvangruimte)).

	in resonantie-vrije opstelling (in een gewoon vertrek).	Met inschakeling van een schuine membraan van zijdepapier (analogon van trommelvlies).	Met behulp van mikrophoon en snaargalvanometer vergeleken met een ronde opening van 1 c.M. doorsnede.
e_3	8	1	25
dis_3	19	9	49
d_3	50	29	36
cis_3	60	14	25
c_3	30	11	4
b_2	35	11	2
ais_2	22	20	2
a_2	18	40	2
gis_2	20	27	2
g_2	30	20	16
fis_2	20	23	9
f_2	5	4	9
e_2	5	9	49
dis_2	5	1	12
d_2	3	33	9
cis_2	2	9	1
c_2	2	4	2
b_1	3	5	1
ais_1	8	6	1
a_1	10	3	1

Het exemplaar van GUYE's hoortoestel, dat wij ditmaal onderzochten, versterkt de discant der spraakzone; dat, hetwelk in 1912 onderzocht werd, deed volgens de electrische meting hetzelfde voor de baszijde. Een modern gewijzigd exemplaar (koper spiraal langs den rand van den binnenopvanger; de laatste inwendig met fluweel bekleed) bevoorrecht eveneens de discant. Het schijnt, dat de nieuwere vormen discantversterkers zijn, en in dit opzicht breed en gelijkmatig werken. Voor alle zekerheid laat ik nog een meting

volgen in de camera silenta, dus bij uitsluiting ook van vertrek-resonantie.

GUYE's hoortoestel in de camera silenta onderzocht (versterkende werking vergeleken met den vergelijkingstrechter, die een negenmaal kleinere opvangwijdte heeft).

e_3	10	fis_2	62
dis_3	19	f_2	**65**
d_3	21	e_2	20
cis_3	6	dis_2	2
c_3	**30**	d_2	2
b_2	34	cis_2	5
ais_2	13	c_2	2
a_2	14	b_1	6
gis_2	18	ais_1	4
g_2	29	a_1	4

gemiddeld 18

N.B. Naar de grootte der opvangruimte berekend zou het toestel negen maal moeten versterken; feitelijk versterkt het achttien maal. Voor een deel wordt dit verklaard door den geringeren afstand tusschen geluidsbron en meettoestel, voor een groot deel berust de gunstige werking op resonantie.

Versterkende werking van een Duitsch hoortoestel (pleophoon n⁰. 2) met een opvangvlakte even groot als die van den vergelijkingstrechter (21 □ cM.).

Opname in een gewoon vertrek.

e_1	1	fis_2	6
dis_1	1	f_2	**18**
d_3	5	e_2	13
cis_3	9	dis_2	10
c_3	**33**	d_2	4
b_2	25	cis_2	3
ais_2	2	c_2	5
a_2	1	b_1	3
gis_2	2	ais_1	2
g_2	10	a_1	3

N.B. De gemiddelde versterking is 7.8 maal, evenwel op verre na niet zoo gelijkmatig als in GUYE's toestel.

Theoretisch is vooral de gemiddelde versterking belangrijk boven het bedrag, dat door vergrooting der oppervlakte wordt teweeggebracht. Zij moet kennelijk aan de ordening der energie worden toegeschreven en aan het tot zich trekken van geluid, den resonator eigen. In volmaakt zuiveren vorm treedt het bedoelde verschijnsel aan het licht, wanneer men een hoortoestel kiest, dat een opvangvlakte heeft juist even groot als de trechter van oorschelpwijdte, dien wij ter vergelijking bezigen.

Versterkende werking van eenige Duitsche hoortoestellen.
(Opnamen in de camera silenta; de vergelijkingstrechter heeft als gewoonlijk een opvangruimte van 21 ▢ cM.).

	Pleophoon No. 3 (28 ▢ cM. opvangsvlakte).	Cornet	Continophoon (Opvangvlakte gelijk aan die van vergelijkingtrechter)	Rex (34 ▢ cM. opvangvlakte)	Ideal-Taschen
e_3	1	1	1	1	1
dis_3	2	2	1	1	1
d_3	1	1	2	1	1
cis_3	1	1	1	2	1
c_3	1	2	1	5	3
b_2	3	3	1	10	**4**
ais_2	5	3	1	**16**	1
a_2	9	2	3	15	3
gis_2	**16**	1	5	9	3
g_2	8	**6**	**7**	5	13
fis_2	3	5	2	1	**37**
f_2	1	2	3	1	1
e_2	1	1	4	1	1
dis_2	2	10	1	1	1
d_2	4	**70**	3	6	1
cis_2	8	**70**	5	13	2
c_2	15	40	18	**31**	2
b_1	**17**	2	**27**	7	1
ais_1	13	2	14	5	
a_1	17	5	10	3	?
Gemiddeld	6.4	11.4	5.5	6.7	4

Minder scherp uitkomend, maar toch nog zeer duidelijk is de resonatorische versterking bij een reeks hoortoestellen, die ik vroeger met microphoon en snaargalvanometer onderzocht en die ik nu met behulp van de instelmethode opnieuw gemeten heb.

Merkwaardig is het voorkomen van 2 maxima van resonantie in al deze toestellen. Ik vermoed, dat er nog een derde bestaat, zeer laag of zeer hoog gelegen en daarom buiten de spraakzone vallend. Indien deze veronderstelling bevestigd wordt, is de toedracht van zaken duidelijk, want de toestellen der practijk zijn altijd een samenstel van twee resoneerende holten en zulk een stelsel heeft, gelijk ik elders aantoonde, drie maxima [1]).

Gelijk reeds meegedeeld zijn dezelfde toestellen in 1912 met behulp van microphoon en snaargalvanometer onderzocht geworden. De toen gevonden versterkingen waren van dezelfde orde en in het algemeen genomen trof ik de maxima van resonantie op dezelfde plaatsen aan (alleen „Ideal-Taschen" wijkt merkbaar af). Het algemeen gemiddelde was bij de electrische metingen 14, bij de resonantievrije 10 in een gewoon vertrek en 7 in de camera silenta.

De gelijkmatigheid van versterking laat veel te wenschen over, daar de demping dezer resonatoren uit den aard der zaak niet groot mag zijn. Een aanzienlijke demping zou het versterkend vermogen te niet doen.

§ 3. *Hoortoestellen waarbij vreemde energie te hulp wordt genomen.*

De gemiddelde versterking, door de resonatorische hoortoestellen teweeggebracht, kan zelfs in ongedempten toestand nooit groot zijn. Wanneer men belangrijke aanwinst der geluidsintensiteit verlangt, moet men in de praktijk de toevlucht nemen tot een ontleenen van energie aan electriciteit. Men laat het geluid den microphoon, die in een eenvoudige keten met telefoon opgenomen is, in beweging brengen en verkrijgt op die wijze nieuwe acustische energie ten koste van de electrische. De op deze wijze verworven aanwinst kan zoo groot zijn, dat het mogelijk wordt een krachtige demping aan te brengen en daardoor de resonantie der membraan, die men op den koop toe moet nemen, te verbreeden.

Zonder moeite bereikt men dan de gemiddelde versterking, die een toestel van Guye teweegbrengt en dit op volmaakte wijze. In onderstaande tabel heeft de vergelijking plaats gehad met den gewonen vergelijkingstrechter, die precies even groote opvangvlakte heeft als de gewone mikrophonen der oorheelkunde. De opera-aurophone heeft een $2^1/_2$ maal grootere opvangvlakte, daar hier een trechter vóór den mikrophoon is aangebracht.

[1]) „Multiple resonantie" Ned. Tijdschr. v. Geneesk. 1913 II p. 647. Bij de pleophoon naar het 3e maximum zoekend, werd het bij iets verhoogd e_3 gevonden.

Versterking van electrische toestellen, in resonantievrije opstelling gemeten

	Megalophoon van FLATAU	Opera-aurophone
e_3	35	100
dis_3	35	50
d_3	25	60
cis_3	25	75
c_3	25	100
b_2	25	150
ais_2	15	156
a_2	1	140
gis_2	15	40
g_2	10	165
fis_2	2	110
f_2	7	80
e_2	10	140
dis_2	17	120
d_2	13	120
cis_2	16	34
c_2	25	24
b_1	18	30
ais_1	13	70
a_1	11	23
Gemiddeld	17.5	80

Nog veel grooter uitwerkingen kunnen verkregen worden. Ongelukkigerwijs vertoont zich dan veelvuldig een kooken van den microphoon, onmiddellijk samenhangend met al te groote amplitudo der geluidstrillingen in het maximum van resonantie der onderling gestemde microphoon- en telefoonmembranen. Tijdens de meting verraadt zich het verschijnsel door een onrustig heen en weer gaan van het meetspiegeltje. Dempingsinrichtingen, die dit zouden moeten verhinderen, zijn tot dusverre door de techniek niet in toepassing gebracht. Dit kooken en de zoogenaamde nevengeruischen (knakken) beperken de bruikbaarheid van het electromagnetische hoortoestel in niet geringe mate.

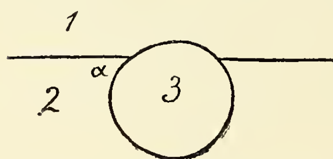
Scheikunde. — De Heer SCHREINEMAKERS biedt eene mededeeling aan van den Heer W. REINDERS over: „*De verdeeling van een kolloidaal opgeloste stof over twee vloeistoffen.*”

(Mede aangeboden door den heer Prof. S. HOOGEWERFF).

1. Wanneer drie niet-mengbare vloeistoffen samenkomen, dan zal, afgezien van de werking der zwaartekracht, al naar de waarden der grensvlakspanningen $\sigma_{1,2}$, $\sigma_{2,3}$ en $\sigma_{3,1}$, drieërlei kunnen gebeuren: òf de drie phasen komen in één gemeenschappelijke ribbe samen, òf een van de twee spreidt zich tusschen de beide andere uit en verhindert, dat deze elkaar raken.

Het eerste zal geschieden, als geen der drie grensvlakspanningen grooter is dan de som der beide andere, het tweede, als dit wel het geval is. Is bijv. $\sigma_{1,2} > \sigma_{2,3} + \sigma_{3,1}$, dan zal 3 zich tusschen 1 en 2 uitspreiden[1]).

2. Is een van de phasen (bijv. 3) vast, en de twee andere vloeibaar, dan kan men weer dezelfde twee gevallen onderscheiden, met dit verschil echter. dat dan, wanneer $\sigma_{1,2} > \sigma_{2,3} + \sigma_{3,1}$, de uitspreiding van 3 tusschen 1 en 2 niet mogelijk is. Phase 3 zal dan in het grensvlak van 1 en 2 komen.



Denken wij ons nu de phase 3 in den vorm van een klein bolletje, dan zal er evenwicht zijn als $\sigma_{1\,3} = \sigma_{2,3} + \sigma_{1,2} \cos \alpha$. Is $\sigma_{1,3} > \sigma_{2,3}$, dan is $\cos \alpha$ positief en $\alpha < 90°$. Het grootste deel van 3 wordt dan omhuld door de vloeistof 2. Is $\sigma_{1,3} < \sigma_{2,3}$, dan is $\cos \alpha$ negatief, α dus $90°$, en het grootste deel van 3 wordt in de vloeistof 1 getrokken.

3. Wordt nu de phase 3 in den vorm van een fijn poeder gesuspendeerd in de vloeistof 1 en deze suspensie met de vloeistof 2 geschud, dan zal er drieërlei kunnen gebeuren:

a. Is $\sigma_{2,3} > \sigma_{1,2} + \sigma_{1,3}$, dan wordt 3 geheel omhuld door 1 en blijft dus de suspensie onveranderd in 1.

b. Is $\sigma_{1,3} > \sigma_{1,2} + \sigma_{1,3}$, dan is de stabiele toestand die, dat 3 geheel omhuld wordt door 2. De suspensie zal dan uit 1 verdwijnen en geheel in de vloeistof 2 overgaan.

c. Is $\sigma_{1,2} > \sigma_{2,3} + \sigma_{3,1}$, of geen der 3 grensvlakspanningen grooter dan de som van de twee andere, dan scheidt het poeder zich geheel op het grensvlak af[2]).

[1]) QUINCKE. Zie daaromtrent de leerboeken, bijv. BOSSCHA-KUENEN II, 658.

[2]) Voorbeelden van deze verschillende gevallen, een scheidingsprincipe voor een mengsel van vaste, onoplosbare stoffen, dat berust op het verschillend gedrag t. o. v.

4. Passen wij deze overwegingen nu toe op kolloidale oplossingen, die men volgens de tegenwoordige opvatting kan beschouwen als overgangsvormen tusschen suspensies of emulsies en ware oplossingen.

Denken wij ons eerst een suspensoid, waarin dus zwevende vaste deeltjes moeten worden aangenomen.

Zijn deze deeltjes van vrij groote, onderling weinig verschillende afmeting, dan kan men aannemen, dat de oppervlaktespanning ten opzichte van het omringende medium nog weinig afhankelijk zal zijn van deze afmeting en dus voor alle deeltjes dezelfde. Dezelfde drie mogelijkheden, die bij de grove suspensies konden worden onderscheiden, zullen dan ook hier gelden. De kolloidale stof blijft geheel in het eerste medium, gaat geheel over in het tweede of wordt quantitatief op het grensvlak afgescheiden. In het eerste geval is dus de verdeelingscoefficient O, in het tweede geval ∞ groot.

Wordt de grootte der deeltjes geringer, dan zal de resultante der molekulair-attracties, die als oppervlaktespanning voor den dag komt, zeer sterk afhankelijk zijn van het aantal molekulen, die tezamen het deeltje uitmaken. Daardoor zal dus ook het gedrag ten opzichte van een tweede vloeistofphase afhankelijk worden van deze grootte. Het zal dan bijv. mogelijk zijn, dat deeltjes beneden een bepaalde grootte in de tweede vloeistof overgaan, deeltjes boven deze afmeting in de grens komen of in de eerste vloeistof blijven. Al naar den dispersiteitsgraad zullen dan kolloidale oplossingen van eenzelfde stof zich verschillend gedragen.

Bestaan ten slotte de kolloidale deeltjes uit nog slechts weinige molekulen, dan verliest het begrip oppervlakte en oppervlaktespanning zijn zin. De oplossing is dan een gewone molekulaire en de opgeloste stof zal zich volgens de verdeelingswet over beide vloeistoffen verdeelen. Andere factoren aan de oppervlaktespanning beheerschen dan de verdeeling over de beide phasen.

5. Eenige complicatie kan nog hierdoor ontstaan, dat de deeltjes, die op de grens samenkomen, niet apart blijven, maar zich vereenigen tot grootere, coaguleeren. Bij zeer instabiele oplossingen zal dit gemakkelijk kunnen gebeuren.

Bij emulsoiden, oplossingen dus, waarin men zwevende vloeistofdruppeltjes aanneemt, zullen deze, wanneer ze op de grens worden afgescheiden, zich tot een aparte vloeistoflaag kunnen vereenigen, wanneer $\sigma_{1,2} < \sigma_{2,3} + \sigma_{3,1}$. Heeft de afscheiding aan de grens plaats gehad, doordat geen der drie grensvlakspanningen grooter was dan

een vloeistoffenpaar en de praktische toepassingen van dat scheidingsprincipe zijn vermeld in een publicatie in het Chemisch Weekblad. (Band X, 700 (1913). Zie ook J. B. Hofmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **83**, 385 (1913).

de som van de twee andere, dan is de uitspreiding van vloeistof 3 tusschen 1 en 2 niet mogelijk en zullen de afzonderlijke druppeltjes van 3 zich moeilijker met elkaar vereenigen.

6. Ten einde deze overwegingen aan het experiment te toetsen, heb ik het gedrag van eenige verschillende kolloidale oplossingen ten opzichte van een tweede vloeistof onderzocht. Eenige voorloopige resultaten worden hier medegedeeld.

In de eerste plaats kolloidaal *goud*.

Een roode goudoplossing werd verkregen door inleiden van CO in een verdunde oplossing van $AuCl_3$. Werd bij deze oplossing voorzichtig isobutylalkohol gedruppeld of een verzadigde oplossing van isobutylalkohol in water, dan bleef de kolloidale oplossing onveranderd. Geen spoor van coagulatie, die zich door eene kleursverandering naar het blauw-violette zou openbaren, werd waargenomen. In homogene oplossing heeft isobutylalkohol dus geen invloed op de stabiliteit van de kolloidale goudoplossing.

Zoodra echter de grens van oplosbaarheid van den butylalkohol overschreden was en deze zich als een tweede laag af ging zetten, verdween het goud bij schudden langzamerhand uit het water en verzamelde het zich in de grenslaag. Deze wordt daardoor prachtig gekleurd, bij doorvallend licht blauw, bij opvallend licht goudglanzend. [1])

7. Evenals butylalkohol gedragen zich verschillende andere oplosmiddelen, zooals amylalkohol, benzol, benzine, tetrachloorkoolstof, zwavelkoolstof [2]), aether.

8. Goudoplossingen, die op andere wijze bereid waren, (bijv. door electrische verstuiving van gouddraad of door reductie van $AuCl_3$ met een oplossing van P in aether) en rood of roodviolet van kleur, gedroegen zich op gelijke wijze: het goud zette zich blauw aan het grensvlak af. Iets afwijkend gedroeg zich alleen een meer bruin

---

[1]) Daar de alkohollaag het glas niet benat, doordat zich een dun waterlaagje tusschen den alkohol en het glas indringt, is de geheele alkoholphase (bovenste laag) aan de onderkant en aan de glaszijde omgeven door een water-alkohol-grens, waarin het goud zeer homogeen verdeeld is. Aanvankelijk krijgt men daardoor den indruk, alsof de alkoholphase zelf gekleurd was. Houdt men echter het buisje, waarin zich de vloeistoffen bevinden, scheef, dan blijft het goud iets bij de vloeistof terug en blijkt het, dat deze kleurloos is.

[2]) Zwavelkoolstof vormt bij water de onderste laag; deze is geheel omhuld door een dun prachtig blauw gekleurd huidje van goud, dat zich in de grens tusschen zwavelkoolstof en water verzameld heeft: een zeer fraaie demonstratie van het feit, dat water zich tusschen het glas en de zwavelkoolstof indringt. Ook bij het schudden wordt iedere druppel zwavelkoolstof door goud, dat aan de oppervlakte geadhereerd is, blauw gekleurd en gelijkt het dus alsof de vloeistof zelf die kleur had; door wat uit te pipetteeren blijkt echter, dat dit niet zoo is.

gekleurde oplossing, versch bereid uit $AuCl_3$ en P-oplossing in aether; deze was t. o. v. aether volkomen indifferent; er kwam geen goud aan de grens.

9. Om het evenwicht ook van de andere zijde te bereiken werd getracht een kolloidale oplossing van goud in een ander dispersiemiddel te bereiden. Dit gelukte in butyl- of amylalkohol en in aether, zoowel door electrische verstuiving van gouddraad bij lage temperatuur, als door reductie van een oplossing van $AuCl_3$ in deze vloeistoffen met een oplossing van P in hetzelfde medium. Door electrische verstuiving konden roode oplossingen verkregen worden, de door reductie met P bereide waren geelbruin van kleur.

Door schudden met water ging uit de eerste oplossingen het goud naar het grensvlak. De geelbruine oplossing in amylalkohol was tegen schudden met water volkomen indifferent; geen spoor goud ging in het water over of verzamelde zich op de grens. Deze oplossing was ook in andere opzichten zeer stabiel; ze kon gekookt worden, zonder dat ze veranderde. Het schijnt dus, dat het goud van de geelbruine oplossingen in amylalkohol stabiel is t. o. v. de waterphase. Het goud van de roode en roodviolette oplossingen daarentegen is stabiel in de grenslaag. Wanneer, zooals bij kolloidaal zilver zeer waarschijnlijk is, de verschillen in kleur moeten worden toegeschreven aan een verschil in grootte der aanwezige gouddeeltjes, dan zouden wij hier een geval hebben van de in 4 geopperde mogelijkheid.

De geelbruine goudoplossing in aether is zeer instabiel. Aanvankelijk helder, wordt zij na eenigen tijd opaal en na een uur is reeds een gedeelte van het goud zoo sterk gecoaguleerd, dat het bij filtratie terug blijft. Direct na de bereiding met water geschud, ging het goud met geelroode kleur in het water over; slechts een klein deel zette zich in den vorm van bruine vlokken op het grensvlak af; de aetherlaag werd echter volkomen ontkleurd. Ook uit de oplossing, die eenigen tijd gestaan had, verdween bij het schudden met water al het goud. Het grootste deel daarvan kwam nu echter in de grens terecht, terwijl de waterlaag geelbruin gekleurd werd en bij opvallend licht troebel.

Een waterige oplossing van $AuCl_3$ geschud met aether, waaraan eenige druppels van de oplossing van P waren toegevoegd, werd geelbruin gekleurd, terwijl de aetherlaag kleurloos bleef.

De geelbruine modificatie van het goud is dus ten opzichte van aether stabiel in de waterphase (zie ook 8) terwijl het roodviolette en blauwe goud stabiel is in de grens.

10. Toevoeging van een schutkolloid, zooals Arabische gom, aan

het goud heeft tweeërlei invloed. Ten eerste kan het de afscheiding aan de grens bemoeilijken of zelfs geheel verhinderen. Reeds 0.001 °/₀ Arab. gom maakte, dat met butylalkohol de afscheiding aan de grens uit een roode, uit $AuCl_3 + CO$ bereide oplossing zeer moeilijk en onvolledig plaats had; met 0.005 °/₀ Arab. gom kon eerst na lang schudden een spoor van afscheiding worden waargenomen. De kleur van het goud in de grenslaag was echter, evenals in de gomvrije oplossing, blauw. De afscheiding aan de grens met aether werd door slechts 0.001 °/₀ Arab. gom reeds volkomen verhinderd; al het goud bleef met roode kleur in de waterige oplossing.

Ten tweede kan het echter, zonder de afscheiding aan de grens te belemmeren, den kleursomslag van rood naar violet en blauw verhinderen. Dit werd waargenomen bij C_6H_6, CS_2 en CCl_4. Ook hiervoor was een zeer kleine hoeveelheid Arabische gom (0,001 à 0,005 °/₀) voldoende.

11. Behalve kolloidaal goud werden nog onderzocht de kolloidale oplossingen van de volgende stoffen:

Zilver. (Collargolum van de fabriek Von Heyden). Met amylalkohol, isobutylalkohol en tetrachloorkoolstof ging een gedeelte met bruine kleur in de grens, een ander gedeelte bleef onveranderd in het water terug. Met benzol en met aether kwam niets op de grens en bleef alles in het water.

Ferrihydroxyd (1½ jaar oud). Bleef met al de gebruikte vloeistoffen in het water.

Arseentrisulfide (1½ jaar oud). Met paraffineolie, tetrachloorkoolstof, benzol en aether bleef de oplossing onveranderd; met amylalkohol en met isobutylalkohol werd het sulfide quantitatief aan de grens afgescheiden [1]).

Seleen. (Uit $H_2SeO_3 + SO_2$ bereid). Met amylalkohol gaat een deel op het grensvlak, een ander deel in de alkohollaag over. Met butylalkohol, tetrachloorkoolstof, benzol en aether komt alles op het grensvlak.

12. Uit het voorgaande blijkt, dat het geval *b* — afscheiding aan het grensvlak — zeer algemeen is. Ook van de beide andere gevallen konden echter voorbeelden gevonden worden.

Geval *b* is zelfs zoo algemeen, dat het dikwijls mogelijk zal zijn, de kolloidale natuur van een oplossing vast te stellen, door de

---

[1]) Ook hierbij was zeer duidelijk, dat de afscheiding een grensvlakwerking is. Een waterige oplossing van butylalkohol liet n.l. de oplossing volkomen onveranderd; zoodra echter zooveel alkohol was toegevoegd, dat zich een tweede vloeistoflaag vormde, sloeg weldra al het As_2S_3 op het grensvlak neer.

afscheiding op het grensvlak bij schudding met een tweede vloeistof aan te toonen.

Bovenstaande gevallen betreffen niet- of slechts gedeeltelijk omkeerbare kolloiden. Ook met typisch omkeerbare kolloiden, zooals gelatine, heeft men echter de afscheiding aan het scheidingsvlak opgemerkt en deze reaktie zelfs benut, om de aanwezigheid van deze stoffen in een oplossing aan te toonen [1]. In de meeste gevallen schijnt daar echter de totaal-hoeveelheid stof, die zich in den grenslaag afzet gering te zijn. JONKER [2]) constateerde voor tannine bij water en alkohol een verdeeling over de beide lagen; deze oplossingen zullen dus, wat de grootte der kolloide deeltjes betreft, dicht bij de molekulaire oplossingen moeten worden gerangschikt, als homogene phasen kunnen worden beschouwd.

Het hechten aan de grens van een tweede vloeistof is voorts geheel te vergelijken met het hechten aan de oppervlakte van een toegevoegde vaste stof, een verschijnsel, dat men bij verschillende kolloidale oplossingen heeft waargenomen. Kolloidaal goud wordt bijv. opgenomen door koolpoeder, bariumsulfaat en verschillende vezelstoffen; kolloidaal As_2S_3 door kool en door bariumsulfaat; koolstof door papier; seleen, telluur, wolfraamblauw en vele andere anorganische kolloiden door vezelstoffen [3]). Men heeft deze verschijnselen gewoonlijk als adsorpties beschreven, ofschoon de naam adhesie hiervoor juister zou zijn. Is er echter continuiteit tusschen kolloidale en molekulaire oplossingen, dan zal deze ook bestaan tusschen adhesie en adsorptie.

Delft, Juli 1913.

Scheikunde. — De Heer FRANCHIMONT biedt eene mededeeling aan: *„Bijdrage tot de kennis der amiden"*.

Reeds voor eenige jaren had de Heer MOLL VAN CHARANTE eene stof bereid die hij, krachtens de vormingswijze en de resultaten der analyse, voor het diamide van sulfonisoboterzuur hield en onlangs ook onder dien naam heeft beschreven [4]). Deze stof, die verwarming

1) K. WINKELBLECH, Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1953 (1906). Het verschijnsel is echter iets anders, omdat de gelatine als een fijne witte schuim in het grensvlak komt. Behalve de beide vloeistofphasen werkt dus ook de luchtphase mee.

2) Zeitschr. f. Kolloidchemie **10**, 126.

3) R. ZSIGMONDY, Verh. d. Ges. D. Naturf. u. Aerzte, 73 Vers. Hamburg 1901, p. 168. L. VANINO, Ber. d. D. Chem. Ges. **35**, 662 (1902).

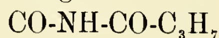
W. SPRING, Beobachtungen über die Waschwirkung von Seifen. Zeitschr. f. Kolloidchemie **4**, 161 (1909).

W. BILTZ, Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 1766 (1904).

4) Rec. d. tr. ch. d. P. B. T. XXXII. p. 90.

tot boven 300° verdraagt zonder te smelten en zich bij ± 340° zonder te smelten ontleedt reageert niet met chloorkooloxyde, zelfs niet bij 300° en evenmin, zooals later bleek met oxalylchloride. Dit, met 't oog op de resultaten door Bornwater bij de werking van oxalylchloride op amiden verkregen, vreemde gedrag, alsmede 't feit dat benzolsulfonamide wel met oxalylchloride reageert, ofschoon onder vorming van een oxalylderivaat, bracht mij er toe, de amiden van isoboterzuur en van aethaansulfonzuur, die in nauwer verband staan tot het sulfonisoboterzuur dan het benzolsulfonamide o.a. op dit gedrag te onderzoeken.

Bij het samenbrengen van isobutyramide met oxalylchloride in benzol had dadelijk eene sterke warmteontwikkeling plaats en een stroom chloorwaterstof ontweek, terwijl zich een vaste stof afzette. Na een paar uur verwarmen hield de gasontwikkeling op en was alles weer in oplossing. Den volgenden dag, na bekoeling, was er iets uitgekristalliseerd, maar zeer weinig, eene eveneens geringe hoeveelheid werd nog verkregen door het benzol af te distilleeren. Het overgedistilleerde benzol had een sterken reuk naar isoboterzuurnitril en gaf veel ammoniak als het met kali gekookt werd, voor dien tijd bevatte het dit niet. Ook eerst koken met sterk zoutzuur en dan met kali gaf ammoniak, wat eveneens op de aanwezigheid van het bewuste nitril wijst. Het vaste product was weinig in koud water oplosbaar en ook in aether; na met beide te zijn uitgetrokken werd het een paar malen uit alcohol omgekristalliseerd en smolt toen bij 160°. Het gaf met kalioplossing verwarmd oxaalzuur. Bij de analyse werden cijfers verkregen overeenkomende met die



$CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}C_3H_7$

welke het *oxalylbisisobutyrylamide* $CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}C_3H_7$ vereischt. Zoodat hier niet, zooals, volgens de resultaten door Bornwater met andere amiden gekregen, verwacht werd een carbonylderivaat maar een oxalylderivaat ontstaan is, terwijl de grootste hoeveelheid van 't amide in nitril was omgezet. Het oxalylchloride heeft hier dus voor een groot gedeelte gewerkt, zooals ook andere zuurchloriden en anhydriden wel eens doen, nl. watervormend. Wellicht geschiedt dit bij andere amiden ook en zou hieraan de vaak slechte opbrengst kunnen toegeschreven worden. Waarom hier geen carbonylderivaat maar wel een oxalylderivaat ontstaan is, blijft vooralsnog onopgehelderd.

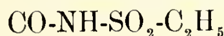
Daar het *isobutyrylmethylamide* $C_3H_7\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_3$ niet bekend was heb ik dit tevens bereid, waardoor ik de regelmatigheid waarop ik vroeger[1]) heb gewezen: dat methylamiden een lager smeltpunt

[1]) Rec. d. tr. ch. d. P. B. T. XVI. p. 128.

hebben dan de amiden, opnieuw bevestigd vond. Het werd bereid uit isobutyrylchloride en methylamine in aetherische oplossing bij lage temperatuur en onder verminderden druk gedistilleerd. Onder 17 m.m. kwam het als kleurlooze vloeistof bij 110° constant over. Bij afkoeling kristalliseerde het en smolt weder bij 20° ruim. De analyse toonde de zuiverheid aan. In oversmolten toestand bij 16° was het soortelijk gewicht 0,9089.

Het *aethaansulfonamide,* dat door JAMES uit 't chloride met ammoniak in aether verkregen was, werd door mij op dezelfde wijze bereid; alleen 't smeltpunt vond ik iets hooger nl. 60° en niet 58°. Uit benzol, waarin 't weinig oplosbaar is, kristalliseert het in lange fijne naalden, uit aether waarin het meer oplosbaar is in dikke prisma's, eveneens uit azijnaether en uit aceton, waarin het zeer oplosbaar is.

Met oxalylchloride in benzol gekookt gedurende zeven uren gaf 't een vast product dat zich afzette, terwijl in het benzol slechts weinig van eene bruine strooperige massa opgelost was die bij distillatie achterbleef. Zoowel uit water als uit alcohol kan men het omkristalliseeren, ofschoon het bij koken met water ontleed wordt. Het smelt bij 224°; zijne oplossingen reageeren zuur. De analyse gaf getallen overeenkomende met die welke het *oxalylbisaethaan-*



$CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}C_2H_5$

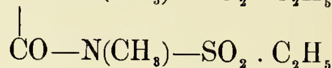
sulfonamide $|$ $CO\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}C_2H_5$ verlangt. Bij koking met water is daarin reeds oxaalzuur aan te toonen.

Het aethaansulfonamide geeft dus, evenals het benzolsulfonamide, met oxalylchloride een oxalylderivaat.

Het *aethaansulfonmethylamide,* dat reeds in 1886 door mij en KLOBBIE uit 't chloride met methylamine in aether verkregen was, bereidde ik nu uit het chloride met eene waterige methylamine oplossing van 33 %; 't chloride werd met aether verdund. Na droging werd het onder verminderden druk gedistilleerd. Bij sterke onderkoeling door vloeibare lucht kristalliseerde het en bleef zelfs tot boven 0° vast; het smeltpunt, dat nog niet nauwkeurig bepaald werd, ligt vermoedelijk tusschen 3° en 7°. Ook hier dus lager dan het aethylsulfonamide in overeenstemming met de bovengenoemde regelmatigheid.

Met oxalylchloride in benzol gekookt treedt eerst bij verwarming chloorwaterstof-ontwikkeling op, die na 10 uren koken nog niet afgeloopen was. Nu werd het benzol afgedistilleerd waarna het residu kristalliseerde. Het werd met water en met aether, waarin het evenals in alcohol weinig oplost, afgewasschen en na voorzichtige

droging uit kokend benzol gekristalliseerd, waarbij het fraaie, dikke kristallen vormt die bij 144° smelten. Ook in chloroform lost het goed op. Het wordt door koken met water niet ontleed, wel met kali en geeft dan oxaalzuur. De analyse gaf de getallen vereischt voor *oxalylbisaethaansulfonmethylamide* $CO—N(CH_3)—SO_2 . C_2H_5$



$CO—N(CH_3)—SO_2 . C_2H_5$

Van 't aethaansulfonmethylamide was vroeger door mij en Klobbie een nitroderivaat verkregen bij de werking met reëel salpeterzuur maar het aethaansulfonamide zelf was nog niet met salpeterzuur behandeld, evenmin als het isobutyrylamide.

Ik heb nu deze lacune aangevuld en tevens het sulfonisoboterzuurdiamide van Moll van Charante op dezelfde wijze behandeld.

Het isobutyrylamide in afgekoeld reëel salpeterzuur gebracht geeft langzaam, als de oplossing op de gewone temperatuur komt, stikstofoxydule, zooals alle eenvoudige amiden en wel in theoretische hoeveelheid.

Het aethaansulfonamide geeft bij 't brengen in reëel salpeterzuur eene plotselinge, snelle (explosiefachtige) gasontwikkeling; bij afkoeling op —18° is de gasontwikkeling rustig, maar toch nog binnen een uur afgeloopen. Het gas is stikstofoxydule.

Benzolsulfonamide geeft bij afkoeling met ijs en zout met reëel salpeterzuur weinig gas maar meer zoodra de temperatuur stijgt.

Het sulfonisoboterzuurdiamide van Moll van Charante lost langzaam in reëel salpeterzuur op zonder gasontwikkeling zelfs na 2 dagen en slaat uit de oplossing door water weer onveranderd neer, vooral bij verzadiging van het zuur.

Ook ten opzichte van 't reëele salpeterzuur gedraagt zich dus deze stof geheel anders dan men van het diamide zou verwachten.

Ten slotte zij hier nog vermeld dat, evenals Hinsberg uit het benzolsulfonamide het benzolsulfonnitramide met salpeterzuur en zwavelzuur bij lage temperaturen bereidde, ook uit aethaansulfonamide op deze wijze, hoewel met slechte opbrengst, het aethaansulfonnitramide te krijgen is als eene uit benzol, waarin het vrij gemakkelijk oplosbaar is, fraai kristalliseerende stof die bij ± 70° smelt.

Scheikunde. — De Heer VAN ROMBURGH biedt aan eene mededeeling van den Heer P. MULLER: *„Over de vorming van een aldehyde uit s. divinylglycol."*

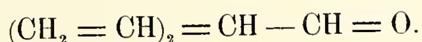
(Mede aangeboden door den Heer A. P. N. FRANCHIMONT).

Wanneer men door inwerking van mierenzuur op s. divinylglycol hexatriëen bereidt, gelukt het uit de hooger kokende fracties van de koolwaterstof eene nieuwe verbinding als een zwak gekleurde vloeistof, die omstreeks 150° kookt, af te zonderen, indien de voorzorg wordt genomen, 't ruwe hexatriëen niet te wasschen met verdunde loog of sodaoplossing, omdat anders deze stof veranderd wordt. Door de vorming van een semicarbazon, van een phenylhydrazon en van een verbinding met zuurnatriumsulfiet, kan de aanwezigheid van een carbonylgroep aangetoond worden.

Verder geeft het lichaam met eene ammoniakale zilveroxydeoplossing een zilverspiegel, zoodat het vermoeden voor de hand ligt, dat het de aldehydefunctie bezit.

Daar echter, volgens eene mondelinge mededeeling van Prof. VAN ROMBURGH, het s. divinylglycol eveneens — zij het ook niet zoo gemakkelijk — een zilverspiegel geeft, werd met pyrocatechinekoolzuurhydrazide [1]) gereageerd, waardoor een gekristalliseerd product ontstond. De stof is dus zeer waarschijnlijk een aldehyde.

't Waarschijnlijkst was het ontstaan van zulk eene verbinding door pinakonomzetting uit s. divinylglycol; dan zou de formule zijn:



$$(CH_2 = CH)_2 = CH - CH = O.$$

Ik trachtte het aldehyde in grootere opbrengst te verkrijgen door het glycol met sterk mierenzuur enkele dagen te koken of door snelle destillatie van een mengsel van 't glycol en sterk mierenzuur

De opbrengst was echter onder die omstandigheden zeer klein.

Daar de verbinding misschien door 't sterke zuur polymeriseert, werden nog proeven genomen om het te verkrijgen door middel van 50 % mierenzuur of azijnzuur, waarmede ik s. divinylglycol gedurende 5 uren aan een terugvloei-koeler kookte of langzaam distilleerde. De opbrengst bleef evenwel zeer klein.

't Best verschaft men zich dit lichaam, zooals intusschen de Heer J. W. LE HEUX, chem. docts, gevonden had, door s. divinylglycol met phtaalzuur of phtaalzuur-anhydride te verwarmen. Bij een

---

1) Ann. **300**, 135 (1898).

temperatuur ver onder 't kookpunt van het glycol distilleert het aldehyde met water over. Uit 150 Gr. glycol en 20 Gr. phtaalzuur-anhydride verkreeg ik zoo een distillaat, uit twee lagen bestaande, waaruit zich na wasschen der bovenste laag met water, drogen en fractioneeren, 12 Gr. ruw product liet afscheiden. De opbrengst is dus nog steeds klein.

Eigenschappen.

Als hoofdfracties werden na langdurig fractioneeren verkregen:

a. een vloeistof van 150°—153° kokende, die lichtgeel gekleurd was en een S. G. had $d\frac{10^\circ}{4^\circ} = 0{,}9653$ en

b. een kleurlooze vloeistof kokende van 153°—155° met een S. G. $d\frac{10^\circ}{4^\circ} = 0{,}9703$. Beide rieken naar benzaldehyde.

De analyse der eerste fractie gaf: 74,55 % C en 8,67 % H, terwijl de theorie vereischt voor C_6H_8O: 74.93 % C en 8,40 % H.

Voor het moleculair gewicht werd gevonden:

volgens Victor Meyer		M = 107,2.
,,	Hofmann	M = 100,5.
theorie voor C_6H_8O:		M = 96.

De moleculaire refracties van *a* en *b* verschilden zeer weinig:

gem. gevonden:		berekend voor $C_6H_8O|\overline{2}$:
M_α	28,0	28,78
M_D	28,2	28,98
M_β	28,7	29,44
M_γ	29,2	29,83

Voegt men bij eene alcoholische oplossing van het aldehyde, een waterige oplossing van semicarbazide en vervolgens een druppel azijnzuur, dan ontstaat direct rijkelijk een wit, gekristalliseerd neerslag, het semicarbazon, smeltpunt 207°, onder ontleding.

De elementairanalyse van deze verbinding gaf de volgende resultaten:

I:	7,47 % H en 54,96 % C.
II:	7,35 % H en 55,04 % C.
III:	27,4 % N.
berekend voor $C_7H_{11}N_3O$:	7,24 % H, 54,86 % C en 27,4 % N.

Het phenylhydrazon ontstaat door bijeen te voegen alcoholische oplossingen van het aldehyde en phenylhydrazine. Het vormt kleurlooze kristallen van smeltpunt 75°—77°, die zich door licht en lucht rood kleuren.

De stikstofbepaling gaf: 14,82% N. Theorie voor $C_{12}H_{14}N_2$ 15,05%.

De identiteit van de stof, verkregen als bijproduct bij de hexatrieenbereiding en van die uit glycol en phtaalzuur, blijkt uit de identiteit van de uit beide verkregen semicarbazonen. (Gelijk smeltpunt, ook na menging).

Voegt men, bij —10°, broom bij een oplossing van het aldehyde in methylalcohol, dan wordt ongeveer één molecule broom direct geaddeerd, bij meer broom verdwijnt de kleur niet meer; bij verwarmen ontwijkt veel broomwaterstof. Het ruwe bromide is kleurloos, vloeibaar en werd door afkoelen niet vast; in vacuo verhit, ontleedt het.

Met zuur natriumsulfiet ontstaat uit het aldehyde een wit neerslag van een bisulfietverbinding.

Ik trachtte het lichaam te zuiveren, zoowel via de bisulfietverbinding als door het semicarbazon.

Uit de bisulfietverbinding kon ik evenwel met loog of zuur geen aldehyde terugwinnen.

Het semicarbazon, gekookt met verdund zwavelzuur of met eene oplossing van oxaalzuur, gaf het aldehyde terug, dat als semicarbazon aangetoond kon worden.

Getracht werd ook om het oxim te verkrijgen.

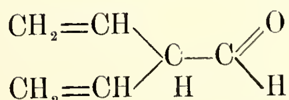
Er ontstond een vloeibare verbinding, maar het gelukte mij niet het oxim, indien het al gevormd mocht zijn, vast te verkrijgen.

Structuur van het aldehyde.

Volgens de elementairanalyse en de dampdichtheidsbepaling is de formule C_6H_8O.

Bovendien is vastgesteld de aldehydefunctie en de aanwezigheid van één dubbele binding.

Door den genetischen samenhang met s. divinylglycol kwam ik eerst tot de formule:



Hiertegen zijn echter twee bezwaren aan te voeren:

1°. De dichtheid van zulk een acyclisch onverzadigd aldehyde ware, naar analogie met andere onverzadigde verbindingen, zeker niet hooger dan 0,89 te verwachten.

Ik vind echter als dichtheid 0,96 tot 0,97.

2°. De M. R. is *kleiner* dan de berekende.

Door de groote dichtheid kwam ik op de gedachte, of een cyclische formule voor C_6H_8O niet beter zou voldoen.

De dichtheid en de M. R. komen zeer goed overeen met die van de cyclische α-β onverzadigde aldehyden.

De M. R. wordt in dit geval berekend op een lichaam C_6H_8O (carbonyl-zuurstof) met slechts één dubbele binding.

Berekende M. R.	gevonden exaltatie:
M_α 27,09	0,93
M_D 27,25	0,96
M_β 27,62	1,1
M_γ 27,93	1,25

Daar het moleculairgewicht 96 is, zijn deze uitkomsten ongeveer gelijk aan EΣ Refr. en Disp.

Gevonden EΣ Refr. = 0,93 E Disp. = 38 %.

Voor een cylisch α-β onverzadigd aldehyde worden dergelijke waarden gevonden.

De conclusie is dus, dat aan deze verbinding wellicht de structuur van een cyclisch α-β onverzadigd aldehyde kan toekomen.

Van zulke aldehyden met de formule C_6H_8O, is bekend het Δ' cyclopenteenaldehyde, dat het eerst door v. BAYER en HANS v. LIEBIG [1]) verkregen is als inwerkingsproduct van loodperoxyde op dioxykurkzuur. Noch kookpunt, noch dichtheid worden opgegeven. Wel is het semicarbazon er uit bereid, als een bij 208° smeltende stof, terwijl door oxydatie met zilveroxyde uit het aldehyde een fraai gekristalliseerd zuur ontstaat, dat bij 120° smelt. Dit zuur was reeds vroeger beschreven door JOH. WISLICENUS en GÄRTNER [2]) en door H. W. PERKIN JUN. en HAWORTH [3]). Hetzelfde aldehyde is door WALLACH [4]) bereid uit het nitrosochloride van metheencyclopentaan. Physische constanten worden er niet van vermeld; alleen het semicarbazon en het cyclopenteencarbonzuur hebben gediend ter identificatie [5]).

Daar nu het door mij verkregen aldehyde eveneens een bij 207° smeltend semicarbazon geeft, werd een proef genomen om het door oxydatie met zilveroxyde in zuur om te zetten. Inderdaad ontstond er een zuur, dat bij 120°—121° smelt, zoodat ik, zij het ook onder

---

1) B. B. **31**, 2107 (1898).

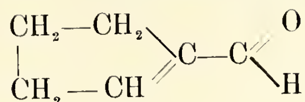
2) Ann. **275**, 337 (1893).

3) Journ. Chem. Soc. **65**, 90 (1894).

4) Ann. **347**, 327 (1906).

5) In het na de aanbieding van deze mededeeling verschenen Heft 12 der B.B. vermelden WILLSTTÄTER en SONNENFELD, op blz. 2958, hetzelfde aldehyde met een kookpunt van „etwa 168°", zonder opgave van andere constanten. Het werd gekarakteriseerd door de vorming van het bij 208°—210° smeltende semicarbazon en door de oxydatie (met kaliumpermanganaat) tot glutaarzuur.

het noodige voorbehoud, aan het aldehyde, dat uit s. divinylglycol door zuren ontstaat, de structuurformule:



meen te mogen toekennen.

Of er bij die reactie nog ketonen optreden, zal nader onderzoek moeten leeren. Ik zal echter deze onderzoekingen, die een voorloopig karakter dragen, moeten staken.

Utrecht, Org. Chem. Lab. der Univ.

Scheikunde. — De Heer VAN ROMBURGH biedt, mede namens Dr. J. H. SCHEPERS, eene mededeeling aan over „2.3.4.6-*Tetranitrophenylmethyl- en aethylnitramine.*"

Vele jaren geleden verscheen van de hand van een onzer (v. R.)[1]) eene verhandeling over het tetranitrophenylmethylnitramine. Deze stof was het eerste aromatische nitramine met vier nitrogroepen in de kern, waarvan er drie vicinaal geplaatst waren, hetgeen een bijzondere beweeglijkheid van één dier groepen meebracht. Zoo werd aangetoond, dat water, alkohol en aminen reeds bij de gewone, of bij een weinig verhoogde temperatuur er gemakkelijk op inwerken.

Daar er sinds de publicatie van bovenaangehaalde verhandeling over dit nitramine niets meer, dan hoogstens terloops een enkele opmerking, gepubliceerd is, scheen het niet ongewenscht het onderzoek ervan in verschillende richtingen uit te breiden.

In de eerste plaats is er naar gestreefd de bereidingswijze van het nitramine te verbeteren en door gebruik te maken van de eigenschap, dat het *tetra*nitrophenylmethylnitramine *niet*, de *tri*nitroverbinding *wel* in geconcentreerd zwavelzuur oplost, is ons dit volkomen gelukt. Na tal van proeven, genomen om de gunstigste voorwaarden voor een zoo hoog mogelijke opbrengst te vinden, kunnen wij de volgende methode ten zeerste aanbevelen:

10 gram dimethylaniline worden in 200 gram sterk zwavelzuur opgelost. Na afkoeling voegt men druppelsgewijze een afgekoeld mengsel van 60 gram sterk zwavelzuur en 12 gram salpeterzuur (S. G. 1.51) onder flink roeren toe, terwijl met ijs en zout gekoeld

---

[1]) Rec. 8, 282 (1889).

wordt, waardoor men de temperatuur op —2° houdt. Vooral in het begin stijgt de temperatuur sterk bij elken druppel, dien men toevoegt. De vloeistof neemt weldra een oranjeachtige kleur aan. Is de eerste helft toegevoegd, dan kan dit met de tweede helft sneller geschieden, daar de temperatuur niet meer stijgt. Na een half uur staan in het mengsel van ijs en zout worden 100 cc. salpeterzuur (1.51) toegevoegd, waarna men de vloeistof, den eersten dag in ijs of water afgekoeld, eenige dagen bij gewone temperatuur aan zich zelf overlaat.

Reeds na een à twee dagen staan is de vloeistof gestold tot een dikke brij van kristallen. Voortdurend heeft ontwikkeling van koolzuurgas [1]) plaats, waarbij echter geen bruine dampen ontwijken, omdat het gevormde salpeterigzuur zich met het zwavelzuur verbindt. Na een week staan worden de kristallen op glaswol afgezogen en met sterk zwavelzuur gewasschen ten einde het als bijproduct gevormde trinitrophenylmethylnitramine te verwijderen. De moederloog werd in ijswater uitgegoten en leverde 2. 4. 6 trinitrophenylmethylnitramine.

De afgezogen tetranitrophenylmethylnitramine-kristallen worden met allengs meer verdund zwavelzuur en vervolgens met water nagewasschen totdat het filtraat geen reactie met chloorbarium geeft. Dit product, een smeltpunt hebbende van 140°—146°, is voor de meeste doeleinden zuiver genoeg, kan echter verder gezuiverd worden door het in salpeterzuur (S. G. 1.5) op te lossen, eenig sterk zwavelzuur toe te voegen, ten einde de nitrogroep op de plaats 3 te beschermen, op een waterbad tot 70° te verhitten en na afkoelen voorzichtig met een overmaat sterk zwavelzuur neer te slaan. Dan wordt, de kristalbrij na een dag op glaswol afgezogen, met zwavelzuur nagewasschen, terwijl men overigens handelt zooals bovenvermeld. Het tetranitrophenylmethylnitramine is nu volkomen zuiver en smelt van 146—147°. Opbrengst 18 gram.

Uit de moederloog werd 6 gram 2. 4. 6 trinitrophenylmethylnitramine verkregen, dat na in salpeterzuur (S. G. 1.5) opgelost en op een waterbad tot 70° verhit te zijn, na afkoeling in ijswater uitgegoten, bij 127° smolt.

Een proef genomen met reëel salpeterzuur gaf geen hoogere opbrengst aan tetranitroverbinding. Onder de omstandigheden waaronder wij werkten, heeft het zwavelzuur, dat volgens Reverdin [2]) nitraminen in nitrosaminen kan veranderen, geen ongunstigen invloed kunnen uitoefenen.

---

[1]) Het bevat sporen van kooloxyde.

[2]) Journ. f. pract. Ch. **81**, 177 (1910); **83**, 161 (1911); Diss Liebl, Genève 1913.

Inwerking van alkoholen op tetranitrophenylmethylnitramine.

Het reeds vroeger vermelde feit, dat tetranitrophenylmethylnitramine door kokenden methyl- en aethylalkohol aangetast wordt, waarbij de reuk van salpeterigzure esters optreedt, noodigde tot een nader onderzoek uit. In de eerste plaats ware het mogelijk, dat behalve salpeterigzure esters ook nitrokoolwaterstoffen ontstonden en verder scheen het gewenscht de reactie, behalve tot nog eenige andere primaire, ook tot secundaire en tertiaire alkoholen uit te breiden. Zooals aanstonds blijken zal, vormen propylalkohol, isobutylalkohol en gistingsamylalkohol esters, terwijl allylalkohol, benzylalkohol, isopropylalkohol, en secundaire butylalkohol, alsmede tertiaire amylalkohol, met welke voorzorgen ook gedroogd, niet de esters geven, maar slechts het trinitromethylnitraminophenol zelve, benevens het met den alkohol correspondeerende nitriet, behalve bij benzylalkohol.

Methylalkohol werkt reeds bij gewone temperatuur op het nitramine in. Er ontwijkt een gas, dat boven een sterke kalioplossing kan worden opgevangen en gemakkelijk als methylnitriet te herkennen is. De aanwezigheid van nitromethaan kan onder de reactieproducten *niet* worden aangetoond.

Bij een proef genomen met 1 gr. nitramine en 5 cM^3 methylalcohol kon 60.6 cM^3 methylnitriet (herleid op 0° en 760 mM.) in 4 uur worden opgevangen (Theorie 67.5 cM^3).

De bij de reactie gevormde methylester van trinitromethylnitraminophenol is reeds vroeger beschreven (loc. cit.).

Inwerking van aethylalkohol geeft eveneens aethylnitriet, zonder dat er nitroaethaan optreedt. De aethylester van het phenol is ter zelfder plaatse ook reeds beschreven.

Met drogen propylalkohol ontstaat de bij 118° smeltende propylester, benevens bij 57° kokend propylnitriet. Nitropropaan is niet gevormd.

Isobutylalkohol geeft bij verwarming met 't nitramine (in het waterbad) den bij 95° smeltenden isobutylester en bij 65° kokend isobutylnitriet.

Gistingsamylalkohol leverde eveneens amylnitriet en een amylester, die bij 83° smolt. Bij dezen alcohol was de reactie-massa donkerder gekleurd dan bij de andere alkoholen. Ook scheen er meer vrij trinitromethylnitraminophenol ontstaan te zijn, dat bij al de hiervoor vermelde alkoholen, zij het ook in geringe hoeveelheid, optreedt.

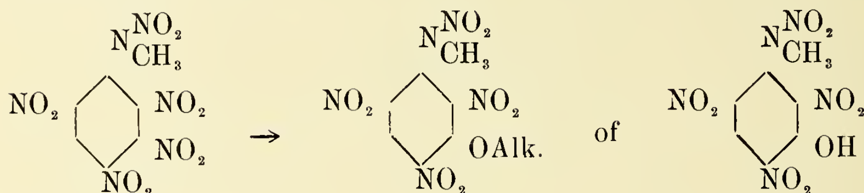
Allylalkohol, hoewel met de grootste zorg gedroogd, gaf, behalve allylnitriet, geen vorming van ester, althans niet in weegbare quantiteit. Er was slechts vrij phenol gevormd.

Benzylalkohol gaf onder heftige reactie o.a. benzaldehyde, maar geen benzylester van het phenol, doch deze stof zelve.

Secundaire propylalkohol, en sec. butylalkohol geven geen esters, maar onder vorming van de nitrieten dier alkoholen treedt het vrije trinitromethylnitraminophenol op.

Tertiaire amylalkohol (amyleenhydraat) werkt op analoge wijze in. Er ontstaat behalve eenig nitriet ook amyleen. Het hoofdproduct van de reactie is het phenol.

Bij al de vermelde reacties is in het nitramine de NO_2-groep op de plaats 3 gesubstitueerd, hetzij door de groep OAlk., hetzij door de groep OH.



Inwerking van ammoniak en aminen.

Zooals uit de reeds meermalen aangehaalde verhandeling blijkt, geeft de inwerking van methylamine, afhankelijk van de omstandigheden, waaronder de proef genomen wordt, aanleiding tot verschillende uitkomsten. Het gelukt n.l. om niet slechts één nitrogroep van de kern maar ook, behalve deze, de methylnitramino-groep te substitueeren. Het scheen nu niet zonder belang deze reacties, behalve met ammoniak, ook met eenige andere aminen — zoowel aliphatische als aromatische — uit te voeren. Alvorens de verkregen resultaten mede te deelen, moge in het kort vermeld worden, wat verder nog bekend is over de inwerking van ammoniak en aminen op de alkylnitramino-groep van aromatische nitraminen.

Pikrylmethylnitramine reageert met ammoniak, met aliphatische, zoowel als met aromatische aminen — zooals aniline, paratoluïdine, enz. — volgens v. ROMBURGH en MAURENBRECHER [1]) zoodanig, dat naast pikramide, resp. gesubstitueerd pikramide, methylnitramine ontstaat.

In 2.4.6 trinitrometaphenyleendi-methylnitramine worden met paratoluïdine, op analoge wijze, beide methylnitraminogroepen gesubstitueerd.

SOMMER [2]) liet op 2.3.6 trinitro 4 tolylmethylnitramine, ammoniak en verschillende aminen — zoowel aliphatische als aromatische —

---

[1]) Verslagen Kon. Akad. Amsterdam 1907, 707.

[2]) J. f. Pr. Ch. **67**, 513 (1903).

inwerken, waardoor de nitrogroep op de plaats 3 gesubstitueerd werd. Methylamine werkte tevens op de nitraminogroep in. Met ammoniak, methyl- en dimethylamine was het noodzakelijk bij 100° onder druk te werken, daar bij gewone temperatuur geen inwerking plaats vond.

Toen wij ammoniak en verschillende aliphatische aminen op het tetranitrophenylmethylnitramine lieten reageeren kregen wij reacties analoog met de inwerking van methylamine. Alleen werkte ammoniak langzamer in dan de aminen.

Een uitzondering maakte het diisopropylamine, onder welks invloed de nitrogroep op de plaats 3 vervangen wordt door OH. Het geeft dan met het phenol het diisopropylaminezout.

De aromatische aminen, aniline en paratoluïdine, werkten alleen op de bewegelijke nitrogroep in, zelfs bij verhitting.

Ook piperidine werkte abnormaal, het piperidinezout van het trinitromethylnitraminophenol ontstond.

Hoogst eigenaardig was de inwerking van pyridine en chinoline, die, hoe ook gedroogd, zouten van het trinitromethylnitraminophenol gaven, terwijl tegelijkertijd gasontwikkeling optrad.

Inwerking van ammoniak. Leidt men gasvormige ammoniak over het nitramine, dan treden vuurverschijnselen op.

Waterige ammoniak (S.G. 0.890—0.903) geeft korten tijd, bij weinig verhoogde temperatuur inwerkend, bij 181°.5 smeltend 2.4.6-trinitro-aminophenylmethylnitramine. Er is dus slechts een nitrogroep in de kern gesubstitueerd.

Bij langere inwerking (eenige dagen) van eene bijna verzadigde ammoniak-oplossing verkrijgt men het bekende 2.4.6-trinitro-m-phenyleendiamine.

Inwerking van aethylamine. Dit amine werkt geheel analoog aan methylamine, waarmede de reactie reeds vroeger (loc. cit.) is uitgevoerd geworden. Eene 16% oplossing van aethylamine in water (10 cM^3.) geeft met het nitramine (2 Gr.) reeds na een half uur in goede opbrengst 2.4.6-trinitro-aethylaminophenylmethylnitramine Smpt. 131°.

Met eene 33% amineoplossing (12 cM^3.) korten tijd verhit en daarna twee dagen aan zichzelf overgelaten, geeft het nitramine (2 Gr.) het reeds vroeger door BLANKSMA[1]) beschreven 2.4.6-trinitro-diaethylaminobenzol.

Inwerking van dimethylamine. Lost men 3 gram nitramine in 20 cM^3. 25% dimethylamineoplossing op, dan ontstaat het 2.4.6-trinitro-dimethylaminophenylmethylnitramine. Smpt. 187°.

[1]) Rec. **21** 325 (1902).

Verwarmt men het reactiemengsel gedurende 3 uren op 60°—70° en laat het dan nog 18 uren staan dan zijn zoowel de nitrogroep in de kern als de methylnitraminogroep door de methylaminogroep vervangen. Het gevormde 2.4.6-trinitrotetramethyl-m.phenyleendiamine smelt bij 141°.

Inwerking van diisopropylamine. Het gelukte niet de bewegelijke nitrogroep door de diisopropylaminogroep te vervangen. Er ontstond een diisopropylaminezout van 2.4.6-trinitro-methylnitraminophenol. (Smpt. 147°.5).

Inwerking van aniline. Eene oplossing van het nitramine in benzol geeft met aniline eene donkerroode, bij 114° smeltende, stof, die eene verbinding bleek te zijn van aniline met het bij 183° smeltende, gele, 2.4.6-trinitro-3-phenylamino-phenylmethylnitramine. Het gelukte niet ook de methylnitraminogroep te substitueeren.

Inwerking van p-toluïdine geeft vorming van de analoge tolylverbinding, die rood gekleurd is, bij 141° smelt, en geen verbinding vormde met p-toluïdine.

Inwerking van piperidine. Dit sec. amine werkt analoog aan diisopropylamine. De bewegelijke nitrogroep wordt gesubstitueerd door OH en men verkrijgt het piperidinezout van het gevormde phenol als eene bij 172° smeltende, lichtgele stof. Merkwaardig is het echter, dat dit zout zelfs ontstaat, indien men het gebruikte piperidine langen tijd met kaliumhydroxyde gedroogd heeft en het nitramine in toluol oplost, dat te voren met phosphorpentoxyde geheel watervrij is gemaakt. Eene gasontwikkeling kon bij de reactie niet geconstateerd worden, wel treedt een reuk op, die herinnert aan dien van nitrosopiperidine.

Inwerking van pyridine. Bij deze reactie had een van ons (v. R.) vele jaren geleden eene bij 145° smeltende verbinding verkregen, waarvan de analyse uitkomsten gaf, die op de vorming van een pyridinezout van trinitromethylnitraminophenol wezen. Bij herhaling van de reactie onder zeer afwisselende omstandigheden en zelfs indien men, zoo goed mogelijk, sporen van vocht uitsluit, ontstond steeds diezelfde verbinding (echter niet altijd even zuiver). Hier echter treedt gasontwikkeling op. Liet men bijv. bij 2 gr. nitramine, in 60 gr. absoluut droog toluol opgelost, 5 gr. droge pyridine druppelen dan werden (na verwarming op 100°) 24.1 cM^3 stikstof en 43.3 cM^3 stikstofoxyde (herleid op 0° en 760 mM.) opgevangen. Het verloop van de reactie is tot nu toe niet opgehelderd.

Inwerking van chinoline. Deze verloopt analoog aan die van pyridine. Het gevormde chinolinezout van het phenol vertoonde geen scherp smeltpunt (173°—190°). Ook hier heeft gasontwikkeling plaats. Het ontwikkelde gas is een mengsel van stikstof en stikstofoxyde.

2.4.6. *Trinitro-methylnitraminophenol.*

Zooals bekend, gaat het nitramine door koken met water, onder vorming van salpeterigzuur, in dit phenol over. Deze omzetting verloopt ook bij gewone temperatuur reeds zeer merkbaar. Toen bij 11° 0.286 gram nitramine met 1080 gram water gedurende 24 uren geschud waren, bleken 0.197 gr. omgezet te zijn.

Dit phenol is een sterk zuur, zooals gebleken is uit door den Heer M. J. Smit, chem. cand., in het van 't Hoff-laboratorium verrichte metingen, waarbij de ontledingssnelheid van diazoazijnester [1]) door $^1/_{1300}$ normaal oplossing van salpeterzuur werd vergeleken met die door $^1/_{1500}$ normaal oplossing van het trinitromethylnitraminophenol.

Phenol $^1/_{1500}$ N.		Salpeterzuur $^1/_{1300}$ N.
I K	II K	K
0.0261	0.0243	0.0334
0.0257	0.0236	0.0334
0.0266	0.0236	0.0325
0.0264	0.0233	0.0327
0.0265	0.0237	0.0328
0.0257	0.0236	0.0323

De opstelling der proef geschiedde volgens de methode, die Walton [2]) aanwendde tot het meten der reactie tusschen waterstofsuperoxyde en joodionen.

Van het phenol werden nog bereid, behalve de reeds hierboven vermelde zouten: de verbinding met ammoniak Smpt 108°; met aethylamine Smpt 179°; met dimethylamine Smpt 183°.

2.3.4.6-*Tetranitrophenylaethylnitramine.*

Ter bereiding van deze verbinding kon niet de directe nitreering van diaethylaniline toegepast worden, omdat hier de scheidingsmethode met zwavelzuur op de gevormde nitroproducten in den steek liet.

Daarom werd, onder afkoeling, 3.4-dinitrodiaethylaniline (Smpt 95°) in 20 dl. salpeterzuur (1.49) opgelost. Dan voegt men 3 dl. zwavelzuur (1.84) toe, laat een uur staan, en verwarmt dan even tot 70°,

---

1) Bredig, Curtius-Festschrift 1907, 1.
B. **40**, 4015 (1907).
W. Fraenkel, Z. f. Ph. Ch. **60**, 202 (1907).
Mumm, Z. f. Ph. Ch. **62**, 589 (1908).
Lachs, Z. f. Ph. Ch. **73**, 291 (1910).

2) Z. f. Ph. Ch. **47**, 186 (1904).

waarna men snel afkoelt en 12 dl. zwavelzuur bijgiet. De reactiemassa wordt in ijswater uitgegoten, de afgescheiden gele, kleverige stof in salpeterzuur (1.49) opgelost onder bijvoeging van zwavelzuur. Na eenigen tijd scheiden zich bijna kleurlooze kristallen af van het tetranitrophenylaethylnitramine, Smpt 96°. De opbrengst is niet zeer gunstig. (Uit 2.8 G. werd 1.9 G. en een ander maal uit 2 G., 1.5 G. verkregen).

Beter resultaat werd bereikt door het 3.4-dinitrodiaethyl-aniline (2 G.) eerst te behandelen met 30 cM^3. verdunder salpeterzuur (1.33) en (1 G.) natriumnitriet; het gevormde product werd dan in gec. salpeterzuur (1.49) opgelost, onder toevoeging van zwavelzuur.

Het 2.3.4.6-tetranitrophenylaethylnitramine lost in benzol en in toluol gemakkelijk op. Bij verhitting met basen ontwijkt aethylamine. Alkoholen werken er, vooral bij verwarming, gemakkelijk op in onder vorming van salpeterigzure esters. Ook aminen reageeren er mede. Zoo gaf aethylamine, bij verwarming op 50°—60° in een toegesmolten buis, 2.4.6-trinitro-1.3-di-aethylaminobenzol, Smpt 142°.

Door koken met water ontstaat het reeds vroeger door BLANKSMA beschreven [1]) bij 105° smeltend 2.4.6-trinitro-aethylnitraminophenol. Getracht werd in deze verbinding de aethylnitraminogroep, met behulp van aethylamine, door de aethylaminogroep te substitueeren. Dit gelukte echter niet; de OH-groep schijnt de vervangbaarheid van de nitraminogroep in dit geval te belemmeren.

Al de verkregen nieuwe verbindingen, hier vermeld, zijn geanalyseerd en zullen in het Rec. des Trav. Chim. uitvoeriger worden beschreven.

Utrecht, Org. Chem. Lab. d. Universiteit.

Physiologie. — De Heer ZWAARDEMAKER biedt een mededeeling aan van den Heer J. W. LANGELAAN over: *„Onderzoekingen over de atonische spier”.*

(Mede aangeboden door den Heer WERTHEIM SALOMONSON).

Deze onderzoekingen vormen eene voortzetting der experimenten over spiertonus, waarvan een kort overzicht is meegedeeld in het Verslag van de gewone Vergadering der Wis- en Natuurkundige Afdeeling van 29 September 1900 en van 25 Mei 1901. Het was wederom de musc. gastrocnemius van den kikvorsch, welke voor het onderzoek gebruikt werd. De zenuwen, die de spier verbinden met het centrale zenuwstelsel, werden alle doorgesneden. Ten gevolge

1) Rec. **21**, 260 (1902).

van dit opgeheven verband is de spier atonisch geworden. Vervolgens wordt de spier voorzichtig uit het lichaam van den kikvorsch genomen en opgehangen in een vochtige kamer. De spier wordt nu verbonden met een lengte-schrijver, welke op een draaiende trommel de lengte van de spier registreert. Onder aan de spier hangt een recipient waarin kwik in- en uitstroomt. De curven, welke op deze wijze ontstaan, zijn door tusschenkomst van de tijdnoteering lengtegewichtdiagrammen.

Het regime der eerste groep van experimenten bestond uit een opvolging van niet gesloten cyclische variaties van de belasting. Gedurende 3 minuten neemt de belasting gelijkmatig toe met 3 gram per minuut en vervolgens gedurende 3 minuten gelijkmatig af met 2,2 gram per minuut. Figuur 1 is het lengte-gewichtdiagram van

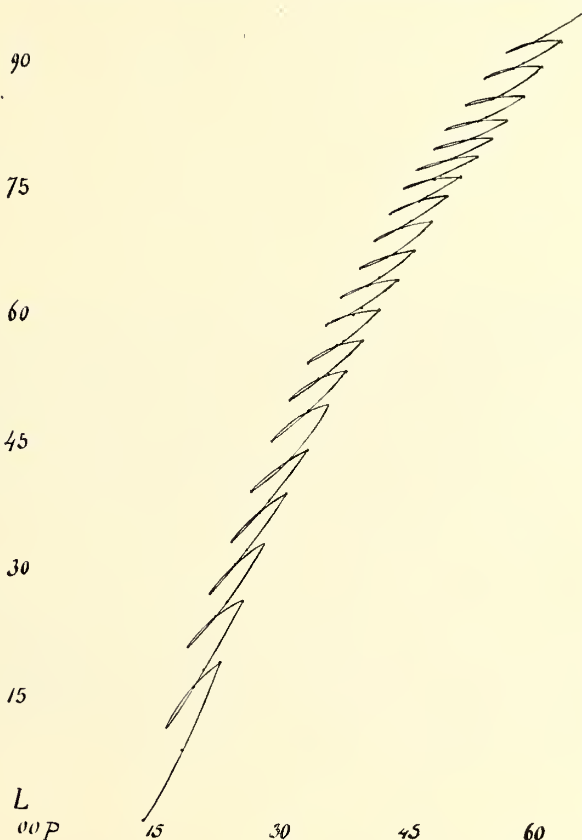


Fig. 1.

deze proef. Het hoofdresultaat dezer proef is, dat een belastingscurve niet samenvalt met een onmiddellijk opvolgende ontlastingscurve; de ontlastingscurve ligt in haar geheel boven de belastingscurve. De spier heeft derhalve, gedurende de belastings-periode een verlenging

ervaren, welke gedurende de ontlastingsperiode niet geheel teruggewonnen wordt. Iedere cyclus veroorzaakt derhalve een blijvende verlenging van de spier. Trekt men in het lengte-gewichtdiagram een verticale lijn, welke de curve treft, dan snijdt deze rechte lijn, in het algemeen, de curve in meerdere punten; ditzelfde is het geval indien men in het diagram een horizontale lijn trekt. Hieruit volgt, dat de lengte van de spier niet geheel bepaald is door het gewicht, dat er op een zeker oogenblik aan bevestigd is en omgekeerd, dat aan een bepaalde belasting verschillende lengten van de spier kunnen beantwoorden. Het is derhalve niet alleen de grootte van het gewicht hetwelk de lengte van de atonische spier bepaalt, doch tevens de wijze waarop de belasting tot stand is gekomen. Lichamen, welke deze eigenschap vertoonen, zijn lichamen met hysteresis.

In de volgende groep van experimenten heb ik de belasting niet geleidelijk doch plotseling, in een maal, doen toenemen. Deze toeneming bedroeg in een bepaald geval (Exp. No. 5, d. 7. XI. 04) 40 gram. Het gevolg dezer vermeerdering van de belasting is een onmiddellijke toeneming in lengte van de spier gevolgd door een langzame narekking, Deze narekkingsperiode duurt in den regel meerdere uren. Figuur 2 geeft het beginstuk van de narekkings-

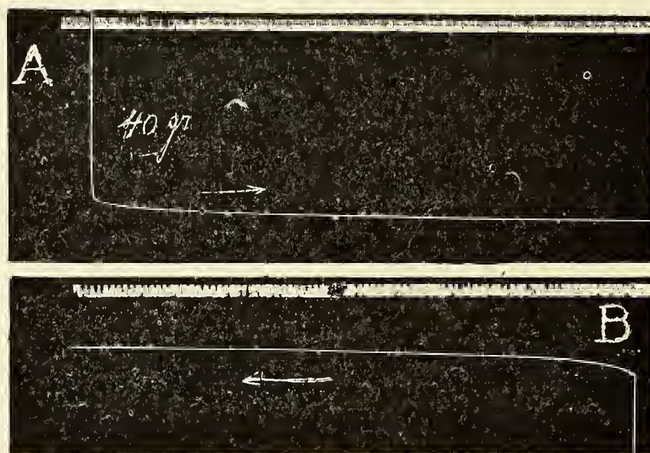


Fig. 2.

periode (A) en het beginstuk van de naverkortingsperiode (B) weer. Definieert men nu de narekking als de toeneming in lengte per tijdseenheid $\left[\frac{\Delta l_\tau}{\Delta \tau}\right]$ bij constante belasting, zoo volgt uit mijne proeven dat $\frac{\Delta l_\tau}{\Delta \tau} \times \tau =$ constant, indien men het oogenblik onmiddellijk aan

de belasting voorafgaand als nulpunt van den tijd (τ) beschouwt. Ontlast men vervolgens de spier op eenmaal van de toegevoegde 40 gram, zoo volgt daarop een onmiddellijke verkorting, welke overgaat in een langzame naverkorting (B fig. 2). De spier bereikt echter niet weder hare oorspronkelijke lengte. De cyclische variatie van de belasting heeft ook onder deze omstandigheden een blijvende verlenging veroorzaakt. Beschouwt men $\left[-\frac{\Delta l_\tau}{\Delta \tau}\right]$ als maat van de naverkorting, dan geldt wederom $-\frac{\Delta l_\tau}{\Delta \tau} \times \tau =$ constant, indien men het oogenblik onmiddellijk voorafgaand aan de ontlasting van de spier als nulpunt van den tijd beschouwt. Een zelfde verband tusschen de grootte van de narekking en den tijd is door Percy Phillips gevonden voor draden van caoutchouc en glas en voor draden van platina, zilver en goud (Phil. Mag. Vol. IX Sixth series 1905). Als resultaat van verschillende groepen van proeven heb ik nu verder gevonden, dat de formule „$\pm \frac{\Delta l_\tau}{\Delta \tau} \times \tau =$ constant" algemeen geldt in al die gevallen, waarin de belasting en de ontlasting snel tot stand komen, zoodat de duur van de belasting en de ontlasting kort is in verhouding tot den duur van den geheelen cyclus.

In een derde groep experimenten heb ik de belasting van de spier plotseling vermeerderd met 10 gram. De onmiddellijke verlenging van de spier wordt gevolgd door eene narekking, welke gedurende 20 minuten geobserveerd wordt. De narekkingsconstante gedurende deze periode bedraagt 4.12. Vervolgens wordt de spier even ontlast van het overwicht van 10 gram en onmiddellijk daarop wederom belast met het overwicht. Deze kortdurende cyclische variatie van de belasting wordt snel 5 malen achter elkaar herhaald. De narekking is nu, onmiddellijk na deze groep van 5 cyclische variaties, veel grooter dan zij was onmiddellijk voor deze groep cyclische variaties van de belasting. Beschouwt men het tijdstip onmiddellijk voorafgaand aan het oogenblik waarop de laatste cyclische variatie eener groep juist is afgeloopen als nulpunt van tijdtelling, dan geldt voor de narekkingsperiode volgende op deze groep cyclische variaties wederom de formule „$\frac{\Delta l_\tau}{\Delta \tau} \times \tau =$ constant". De narekkingsconstante is echter kleiner n.l. 1.19. Herhaalt men nu, telkens met een interval van 20 minuten deze groep van 5 cyclische variaties van de belasting, dan neemt de narekkingsconstante in ieder volgend interval regelmatig af.

Een grafische voorstelling van de afneming van de narekkings-

constante verkrijgt men, indien men de rangnummers der groepen van 5 cyclische variaties aequidistant op de abscis uitzet (Fig. 3).

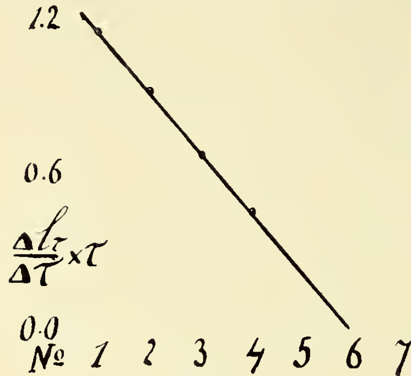


Fig. 3.

Ik plaatste deze rangnummers aequidistant omdat de tijdsintervallen tusschen de opvolgende groepen van 5 cyclische variaties constant waren. Zet men nu de grootte van de narekkingsconstante na iedere groep van 5 cyclische variaties uit als ordinaat, zoo blijkt dat de zoo verkregen punten op een rechte lijn liggen. Trekt men deze lijn door dan zou zij de abscis snijden in de omgeving van het rangnummer 6. Hieruit volgt met waarscheinlijkheid, dat de narekkingsconstante na 6 groepen van 5 cyclische variaties van de belasting nul zou zijn; m. a. w. door opvolgende groepen van cyclische variaties van de belasting wordt ten slotte een evenwichtstoestand bereikt. Deze evenwichtstoestand is echter schijnbaar, want een vermeerdering bijvoorbeeld van het aantal cyclische variaties der belasting van een groep, is in staat dezen evenwichtstoestand te verplaatsen in de richting van toenemende verlenging. De schijnbare evenwichtstoestanden, welke de atonische spier kan vertoonen zijn een uiting harer hysteresis.

De atonische spier, evenals alle lichamen behept met hysteresis, is uiterst gevoelig voor trilling. Kleine trillingen veroorzaken gedurende de narekkingsperiode een kortdurende zeer aanzienlijke toeneming van de narekking.

In de volgende groep van experimenten heb ik getracht de spier van hare hysteresis te ontdoen. Het regime bestaat in een gelijkmatige, zeer langzame toeneming van de belasting. De verlenging van de spier, welke van deze gelijkmatige toeneming der belasting het gevolg is, bestaat uit de onmiddellijke verlenging ten gevolge der gewichtstoeneming $\left[\frac{\Delta l_p}{\Delta p}\right]$ en de verlenging door narekking $\left[\frac{\Delta l_\tau}{\Delta \tau}\right]$ tijdens de langzame toeneming van het gewicht. De uitrekkingscurve geeft slechts de totale verlenging, doch de inrichting der proeven is zoodanig, dat het mogelijk is de curve te analyseeren.

In een bepaald experiment dezer groep (Exp. N°. 12 d. 31/X/04) nam de belasting toe met gemiddeld 7.6 mGr. per secunde. De uitrekkingscurve bestaat uit een kort rechtlijnig aanvangsgedeelte

overgaand in een middenstuk, dat lichtelijk gebogen is. Het middenstuk gaat wederom over in een rechtlijnig eindstuk. De richting van het rechtlijnig aanvangsgedeelte en het rechtlijnig eindgedeelte van de curve is dezelfde. Het blijkt nu, dat de kromming van het middenstuk veroorzaakt wordt door de elastische narekking. De narekking is in dit geval echter zeer gering en in overeenstemming daarmede is de afwijking, welke de curve van de rechte lijn vertoont, eveneens gering. Uit de experimenten dezer en der volgende groep volgt nu, dat de uitrekkingscurve der atonische spier naar alle waarschijnlijkheid over haar geheelen beloop rechtlijnig zou zijn, indien het mij gelukt ware het elastisch naverschijnsel volkomen te elimineeren. De spier ontdaan van haar elastisch naverschijnsel volgt derhalve naar alle waarschijnlijkheid, de eenvoudige wet van HOOKE. Figuur 4 is de

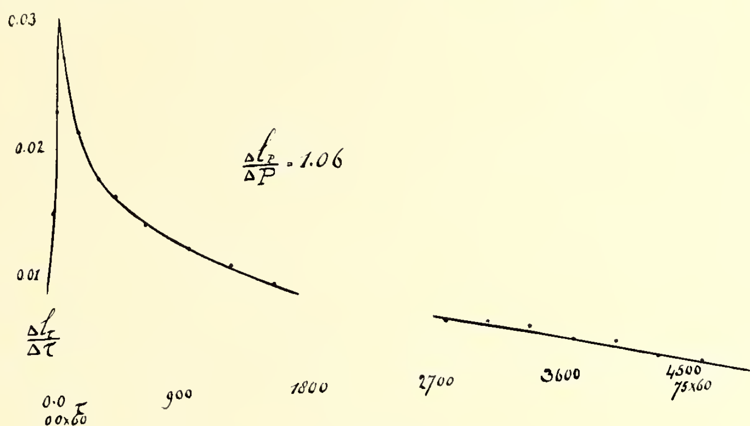


Fig. 4.

grafische voorstelling van de narekking als functie van den tijd. Het blijkt uit deze figuur, dat de narekking zich snel tot haar maximum ontwikkelt en daarna geleidelijk afneemt [1]. De elasticiteitscoefficiënt van de spier $\left[\frac{\Delta l_p}{\Delta p}\right]$ was in dit experiment 1.06.

In een laatste groep van experimenten heb ik getracht het elastisch naverschijnsel op andere wijze te elimineeren. Het regime bestond in dit geval uit een gelijkmatige doch snelle toeneming der belasting gevolgd door een plotselinge ontlasting. Deze cyclische variatie van de belasting wordt nu met gelijke tijdsintervallen herhaald. Het is nu mogelijk door herhaling dezer cycli het elastisch naverschijnsel te reduceeren in grootte en in uitgestrektheid, doch het is mij ook op deze wijze niet gelukt het elastisch naverschijnsel geheel te doen verdwijnen.

[1]) De onderbreking der curve is het gevolg eener zeer kleine discontinuiteit in de uitrekkingscurve, waarvan de oorzaak mij onbekend is.

Een experiment dezer groep (Exp. N°. 14, d. 20/XII/04) bestond uit 11 cycli, welke met tusschenpoozen van 10 minuten elkaar opvolgen. De toeneming der belasting bedroeg 3 gram per secunde en de geheele toeneming 70—80 gram. De uitrekkingscurven dezer proef gelijken in vorm op de uitrekkingscurven van de vorige groep, doch het elastisch naverschijnsel is veel grooter. Het elastisch naverschijnsel neemt namelijk aanzienlijk toe in grootte en uitgestrektheid met toeneming van de snelheid waarmede de belasting aangroeit. Figuur 5 geeft het elastisch naverschijnsel weer gedurende

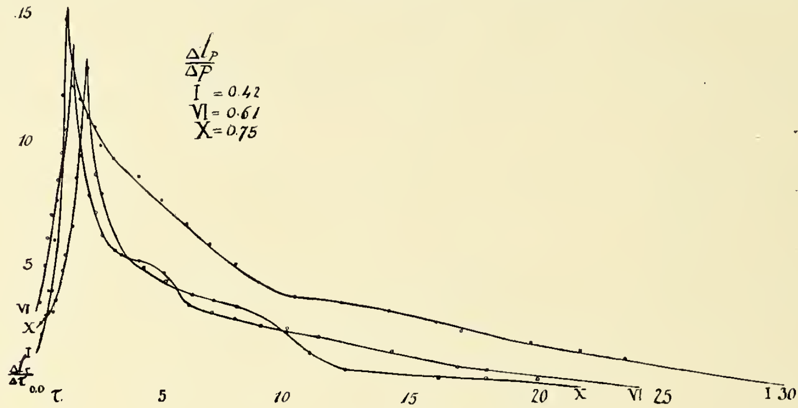


Fig. 5.

den eersten, zesden en tienden cyclus. Een vergelijking van de curve behoorend bij den eersten cyclus (I) met de curve van figuur 4 leert, dat de twee curven in vorm op elkaar gelijken; uit een vergelijking der schalen echter, waarop de twee curven geteekend zijn blijkt ten duidelijkste, dat in cyclus I, Exp. 14, het elastisch naverschijnsel veel grooter is dan in het experiment weergegeven in figuur 4. Vergelijkt men de curven van figuur 5 onderling, dan blijkt, dat door herhaling van de cyclische variatie van de belasting het elastisch naverschijnsel in snelheid waarmede het zich ontwikkelt, in grootte en in uitgestrektheid afneemt.

De elasticiteitscoefficient van de spier neemt in de volgende cycli geleidelijk toe. Figuur 6 geeft hiervan een grafische voorstelling. Langs de abscis heb ik het rangnummer der opvolgende cycli uitgezet en deze nummers plaatste ik wederom aequidistant aangezien de tijdsintervallen tusschen de cycli gelijk zijn. De curve, welke hare convexe zijde naar boven keert geeft de grootte van den elasticiteitscoeffieient $\left[\frac{\Delta l_p}{\Delta p}\right]$ weer in de opvolgende cycli: Het volgt uit den vorm dezer curve, dat de elasticiteitscoefficient waarschijnlijk een

bovengrens nadert. Extrapoleert men de curve zoo blijkt, dat de waarde van deze bovengrens waarschijnlijk in de omgeving van 1 ligt en bereikt

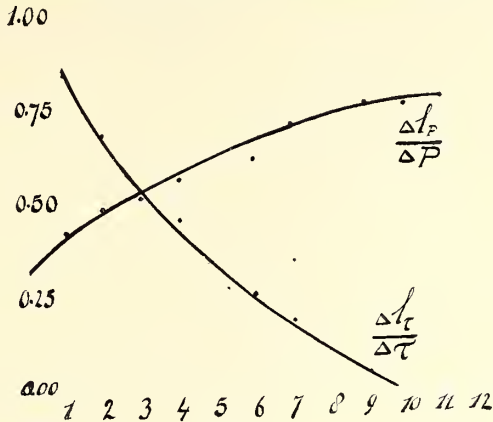


Fig. 6.

zou worden na 25—30 cycli. De waarde dezer bovengrens stemt overeen met de grootte van den elasticiteitscoefficient van het vorig experiment (Exp. N°. 12).

De curve welke hare convexe zijde naar onder keert, geeft de grootte van de narekking $\left[\frac{\Delta l_\tau}{\Delta \tau}\right]$ weer telkens op het oogenblik, dat de belasting haar maximale waarde bereikt, dus op het oogenblik voorafgaand aan de plotselinge ontlasting van de spier. Het volgt nu uit deze curve, dat de elastische narekking gaandeweg afneemt in uitgestrektheid en bij den tienden cyclus nul is geworden nog voordat de belasting haar maximum bereikt heeft.

Een stadium van naverkorting volgt op de plotselinge ontlasting van de spier. Voor deze naverkorting geldt wederom de formule „$-\frac{\Delta l_\tau}{\Delta \tau} \times \tau =$ constant" indien men het tijdstip onmiddellijk voorafgaand aan het oogenblik waarop de ontlasting is afgeloopen als nulpunt van den tijd kiest. Figuur 7 geeft een grafische voorstelling van de naverkortingsconstante in de opvolgende cycli. De rangnummers der cycli aequidistant geplaatst vormen de abscis, de grootte van de constante de ordinaat. Het blijkt dat de punten op deze wijze verkregen alle liggen op een rechte lijn evenals in figuur 3. Trekt men deze lijn door, dan treft zij de abscis in de omgeving van het rangnummer 26. Hieruit volgt, dat de naverkortingsconstante na 26 cycli waarschijnlijk nul zou zijn. Brengt men dit in verband met de waarschijnlijkheid, dat na 25—30 cycli de elasticiteitscoefficient hare bovengrens bereikt, zoo kan men hieruit

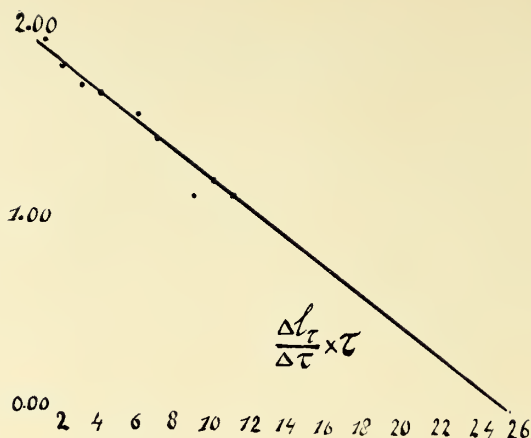


Fig. 7.

besluiten, dat 25—30 cyclische variaties van de belasting waarschijnlijk in staat waren geweest het elastisch naverschijnsel te elimineeren.

Kort de beschreven verschijnselen samenvattend kunnen wij zeggen, dat de atonische spier in hare elastische eigenschappen qualitatief gelijkt op caoutchoucdraden, glasdraden en draden van week metaal.

Anatomie. — De Heer Bolk biedt eene mededeeling aan van Dr. H. A. Vermeulen, Utrecht: *„De dorsale motorische vaguskern bij sommige huisdieren en hare verhouding tot de ontwikkeling der maagmusculatuur".*

(Mede aangeboden door den Heer Pekelharing).

Wanneer wij, nabij den calamus scriptorius, de frontale doorsneden der medulla oblongata vergelijken van paard, rund, varken en hond (Fig. 1) valt aanstonds op dat de vorm van die van paard en hond verschilt van die van rund en varken. Bij eerstgenoemde toch is de bodem van den IV^en^ ventrikel aldaar meer vlak, bij laatstgenoemde meer spleetvormig en dieper. Van uit de raphe kruipt de buitenwand bij rund en varken met een duidelijke welving op, bij het paard onderbroken glooiend en bij den hond het meest vlak. Met uitzondering van den hond blijven deze verschillen in mindere mate cerebraalwaarts bestaan. De fossa rhomboidea van het paard is in vergelijk met die van het rund zéér lang, (paard 49—51 m.m., rund 34—35 m.m.) daarentegen is zij bij het eerstgenoemde dier duidelijk ondieper dan bij het laatstgenoemde.

Ook het varken heeft evenals het rund een meer gedrongen hersenstam. Bij den hond is de bodem van de IVe hersenkamer in het midden van zijn lengte ook meer verdiept dan bij het paard, in het meest caudale gedeelte evenwel is hij, zelfs meer nog dan bij het paard, afgeplat. Deze verschillen in vorm van den ventrikelbodem houden verband met de uitbreiding en den vorm van den nucleus dorsalis motorius vagi.



Equus



Bos



Sus scrofa dom.



Canis fam.

Fig. 1.
Vorm v. d. IV ventrikel (caudaal).

Van alle door mij hiervoor onderzochte dieren is het materiaal in alcohol 95 $^0/_0$ gefixeerd en in paraffine ingesloten. Dat van Equus, Bos taurus, Capra hircus en Canis familiaris met toluideenblauw, dat van Sus scrofa domesticus met cresyl-violet gekleurd.

Equus. De dorsale motorische vaguskern strekt zich bij dit dier uit over een serie van 520 coupes van 18 μ. De Calamus scriptorius valt in coupe 214, zoodat (zie Fig. 2) ongeveer $^2/_5$ van de kern in het gesloten en $^3/_5$ er van in het open gedeelte der oblongata ligt. In het gesloten gedeelte doet zij zich voor als een aanvankelijk smalle, geleidelijk lateraalwaarts aanzwellende, horizontaal verloopende cellenreeks. Het laterale, verdikte gedeelte bevat meerdere groote cellen. Door de geringe ontwikkeling van het caudale einde van nucleus XII naderen de mediale cellen van deze vaguskern de middenlijn meer dan die van nucleus XII. Naarmate deze laatste in grootte toeneemt komt de dorsale motorische vaguskern eerst geheel dorsaal, meer frontaal dorsolateraal van hem. Zij is dan geleidelijk in grootte toegenomen en heeft een meer loodrechten stand aangenomen. De kern bereikt op de helft van hare lengte hare grootste uitbreiding. Zij doet zich dan voor als een pyramide met den top naar den ventrikelbodem gericht, en bevat 80—100 cellen. Frontaalwaarts wordt de pyramide slanker, enkele cellen van den spitsen top komen tot vlak onder het ependym. Deze top verdwijnt het eerst zoodat het frontale einde der kern lateraal van nucleus XII gelegen is.

In deze serie breidt de dorsale motorische vaguskern van het paard zich over een uitgestrektheid van 28 coupes uit in het gebied waar de nucleus nervi facialis reeds ventraal in de sneevlakte verschijnt.

Bos taurus. De dorsale motorische vaguskern van het rund strekt

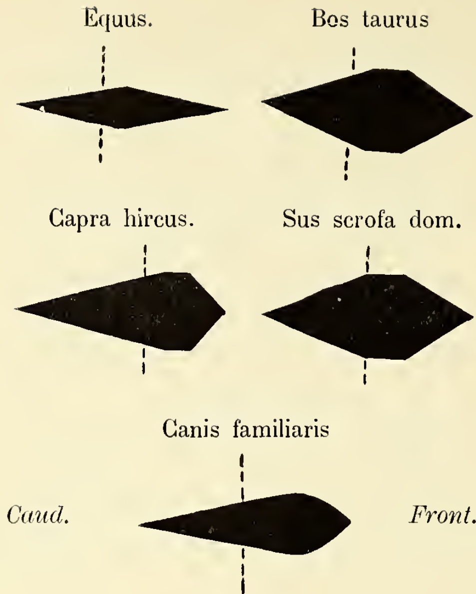


Fig. 2.
Uitbreiding van de dorsale motorische vaguskern (zwart) ten opzichte van den Calamus scriptorius (stippellijn).



Fig. 3.
Doorsnede door de dorsale motorische X en de XII kern van Equus caballus.

zich uit over eene serie van 500 coupes van 18 μ en ligt als bij het paard voor $^2/_5$ spinaal en voor $^3/_5$ frontaal van den calamus scriptorius. (calamus in coupe 212). Zij begint als een kleine groep cellen sterk dorsolateraal van het canalis centralis vóór iets van nucleus XII te bespeuren is. Weldra zwelt zij aan en is reeds een flinke kern als nucleus XII voor den dag getreden is; zij is aanstonds dorsolateraal van dezen laatsten gelegen.

Reeds in dit gebied is de kern veel grooter dan bij het paard. In een 40-tal coupes spinaal van den calamus is het aantal cellen minstens dubbel zoo groot als op de correspondeerende plaats bij het paard. Nabij den calamus heeft de kern zich sterk mediaalwaarts uitgebreid en is zij tegen den ventrikelbodem opgestegen. Weldra staat zij verticaal en vertoont eveneens een pyramidevorm met sterk verdikte basis, de top opwaarts gericht. In één coupe zijn ruim 200 cellen te tellen. Over het algemeen zijn de cellen grooter dan bij het paard; ook het aantal groote cellen is opvallend ver-



Fig. 4.
Doorsnede door de dorsale motorische X kern en de XII kern van Bos taurus.

meerderd; vele vertoonen zuiver het groote motorische type. Zij neemt tot even voorbij den calamus geleidelijk in grootte toe en behoudt hare grootste uitbreiding tot op de grens van het middenste en het frontale derde gedeelte, (fig. 2) daarna verdwijnt de top en komt zij met nucleus XII in hetzelfde vlak. Wanneer deze laatste geheel verdwenen is vormt zij nog een machtige kern. [1]).

In deze serie breidt bij het rund de dorsale motorische vaguskern zich 75 coupes uit in het niveau waar de VII-kern reeds in de sneevlakte komt.

Capra hircus. De dorsale motorische vaguskern strekt zich uit over een serie van 290 coupes van 15 μ. De calamus valt in coupe 185; de verhouding van de lengte der kernzuil in het gesloten tot die in het open gedeelte der oblongata is dus omgekeerd als bij paard en rund; $^3/_5$ in het gesloten, $^2/_5$ in het open gedeelte. (fig. 2). Zestig coupes achter de eerste cellen van nucleus XII doet zij zich voor als een groepje cellen, sterk dorsolateraal van het canalis centralis gelegen. Als de nucleus XII verschijnt bevat zij reeds 25-35 groote cellen, even groot als die van nucleus XII. Frontaalwaarts verandert deze verhouding, omdat de cellen van nucleus XII grooter worden. Aanvankelijk zuiver dorsaal van nucleus XII gelegen neemt zij, als bij het paard, na eerst lateraalwaarts te zijn aangezwollen een schuine en ten slotte een loodrechte richting aan waarbij zij geleidelijk dorsolateraal van nucleus XII te liggen komt. Nabij den calamus scriptorius ligt de kern schuin, het verdikte gedeelte buiten het hypoglossusgebied, de punt naar het ependym gericht. Overigens verhoudt zij zich als bij het rund. Zéér duidelijk komt ook bij dit dier de dorsale motorische vaguskern in het facialisgebied; in 48 frontale coupes was ventraal de facialiskern reeds aanwezig, terwijl dorsaal de motorische vaguskern nog zichtbaar bleef.

Sus scrofa domesticus. Serie van 240 coupes van 15 μ. De calamus valt in coupe 118 zoodat aangenomen worden kan dat de kernzuil gelijk verdeeld is over het gesloten en het open gedeelte van het oblongata (fig. 2). De kern begint met enkele tamelijk groote cellen sterk dorso-lateraal van het canalis centralis vóór nucleus XII te zien is en groeit weldra aan tot een ronde groep cellen. Deze groeit *mediaalwaarts* uit, het geheel komt uitsluitend

[1]) In vergelijking met die van het paard is de hypoglossuskern bij het rund geringer ontwikkeld, althans in het overeenkomstig niveau waarvan de afbeeldingen hiernevens gaan. Het ligt in mijne bedoeling hierop nader terug te komen.



Fig. 5.

Doorsnede door de dorsale motorische X kern en de XII kern van Sus scrofa domesticus.

dorsaal van nucleus XII. Het mediale gedeelte ontwikkelt zich sterk; nabij den calamus gelijkt de kern op een ongelijkzijdigen driehoek waarvan de kortste zijde mediaal, de langste ventrolateraal is gekeerd. Het geheel ligt nu dorsolateraal van nucleus XII. Meer frontaal komt zij geheel lateraal van nucleus XII en reikt met hare breede basis tot vlak onder het ependym. De massieve kern bevat een groot aantal groote cellen; haar vorm vertoont in dit gebied vaak het omgekeerde beeld van die van paard en rund, nl. die van een omgekeerde pyramide met de basis dorsaal en den top ventraal gericht (fig. 5). Het grootste aantal cellen bedraagt in een coupe ± 150. De kern heeft ongeveer op de helft van hare lengte haar grootste uitbreiding en behoudt deze tot op de grens van het middenste en het frontale derde gedeelte. Het frontale einde komt over een lengte van 42 coupes in het niveau waar de facialiskern reeds zichtbaar wordt.

Canis familiaris. Serie van 278 coupes van 10 μ. In coupe 125 breekt het centraalkanaal door, dus ongeveer op de helft van de kern (fig. 2). Haar eerste cellen treden op 62 coupes vóór de nucleus XII verschijnt; zij liggen in een horizontale reeks dorsolateraal van het canalis centralis. Als nucleus XII verschenen is, ligt de kern als een horizontale smalle strook zuiver dorsaal van dezen. Nabij den calamus steekt de nog steeds smalle, horizontale cellenreeks iets lateraal uit van de inmiddels sterk ontwikkelde hypoglossuskern. Eerst in het open gedeelte van de oblongata groeit de dorsale motorische vaguskern sterk uit en neemt den vorm aan van die van het varken; haar breede basis rust tegen den ventrikelbodem. Het geheel ligt thans dorsolateraal van nucleus XII; weldra komt de kern in flinke uitbreiding vlak onder het ependym (fig. 6). Het grootst aantal cellen in één coupe bedraagt ± 80. Het aantal groote cellen in deze kern is, als bij het paard, veel



Fig. 6. Doorsnede door de dorsale motorische X-kern en de XII-kern van Canis familiaris.

minder dan bij herkouwers en het varken. De kern blijft lang krachtig ontwikkeld om dan snel in afmeting af te nemen (fig. 2). Het dorsale gedeelte verdwijnt alweer het eerst en de rest komt dan in het vlak van de hypoglossuskern. Het meest frontale gedeelte komt ook hier in het facialisgebied, gelijk door KAPPERS [1]) in zijn schema is aangegeven. De grootste uitbreiding bereikt de kern meer frontaal dan in vorige gevallen.

Uit het voorafgaande blijkt dat de dorsale motorische vaguskern onder onze huisdieren bij het paard niet alleen het minst sterk ontwikkeld is, maar ook het minst rijk is aan cellen van het groote motorische type. De anatomische verhoudingen van slokdarm en maag zijn hiermede in overeenstemming. KOSAKA [2]) heeft aangetoond dat de dorsale vaguskern het achterste gedeelte van den slokdarm benevens de maag en de longen innerveert. Bij het paard bestaat het cervicale gedeelte van den slokdarm uit dwarsgestreepte, het thoracaal gedeelte uit gladde spiervezelen; alleen microscopisch zijn in dit laatste gedeelte nog bundels van dwarsgestreepte musculatuur aan te toonen, die zich zelfs nog in den maagwand voortzetten [3]); het halsgedeelte is rood, het borstgedeelte licht van kleur. De overgang van roode in gladde musculatuur is zéér geleidelijk. Bij rund, schaap, geit, varken en hond komt deze overgang veel later tot stand; bij het rund en het schaap eerst in den Sulcus oesophagaeus, de sleufvormige voortzetting van den slokdarm *in* de maag; bij de geit, het varken en den hond nabij de cardia. Bij eerstgenoemde dieren ziet men duidelijk met het bloote oog de roode slokdarmmusculatuur in den maagwand uitstralen. Deze verhoudingen verklaren vermoedelijk het feit dat de dorsale motorische vaguskern bij het paard het minst rijk is aan cellen van het zuiver motorische type.

Zéér toevallig ben ik in de gelegenheid geweest een en ander nader te controleeren. Onder de honderden paarden die bij mij ter sectie zijn geweest heb ik één gehad waarbij de slokdarm tot vlak voor zijn doorboring van het diaphragma duidelijk rood was. Van dit paard heb ik het vagusareaal onderzocht (Serie van 312 coupes van 18 μ).

Merkwaardig is de omstandigheid dat bij dit dier de frontale

---

1) C. U. ARIËNS KAPPERS. Weitere Mitteilungen über Neurobiotaxis, VII. Die phylogenetische Entwicklung der motorischen Kerne in Oblongata und Mittelhirn. Folia Neurobiologica, Ergänz. Heft. Bnd VI 1912. S. 116. Fig. 102.

2) KOSAKA. Ueber die Vaguskerne des Hundes. Neurologisches Centralblatt No. 8. 1909. S. 4 u. 5.

3) ELLENBERGER. Handbuch der vergleichenden Mikroskopischen Anatomie der Haustiere.

doorsnede van de oblongata nabij den calamus meer gelijkt op die van het rund en het varken dan op die van zijn soortgenooten; ook hier is de mediale wand meer gewelfd dan glooiend.

Vergeleken met een gewone serie van 18 μ bleek dat bij dit paard de kern meer frontaal hare grootste uitbreiding behoudt. In de gewone serie was in coupe 120 frontaal van den calamus de top van de kern verdwenen, in het andere geval was deze nog in coupe 190 aanwezig. Meerdere grootere cellen zijn in deze laatste preparaten aanwezig en in vele coupes nadert de kerntop het ependym meer dan in de gewone serie het geval is.

Wat nu de grootte van de kern aangaat zoo zien wij dat deze het grootst is bij dieren met een groote maag. Reeds KOSAKA en YAGITA hebben de machtige ontwikkeling van deze kern bij vogels verklaard uit het feit dat deze dieren meerdere maagafdeelingen hebben [1]). Hieraan kan worden toegevoegd dat een afdeeling, de z.g. spiermaag, een buitengewoon sterk ontwikkelde *roode* musculatuur heeft en dat de dorsale motorische vaguskern bij vogels inderdaad rijk is aan groote, motorische cellen.

Het paard heeft een beslist kleine maag (8.15 L. inhoud) en een kleine dorsale vaguskern (vergelijk fig. 3); herkauwende dieren hebben een reuzenmaag (rund gemiddeld 200 L. inhoud) daarbij in bepaalde afdeelingen zéér musculeus. In overeenstemming hiermee vindt men bij de koe een zeer groote dorsale X-kern, (vergel. fig. 4). Ook het varken is in dit opzicht zéér rijk gezegend in vergelijking tot zijn betrekkelijk klein lichaam (maag van 7.8 L. inhoud) en de hond eveneens. Bij deze laatste diersoort varieert de maaginhoud in hooge mate naar het ras maar is toch steeds aanzienlijk. (Volgens MENTZLAFF 8.26—29.31 °/₀ van het lichaamsgewicht). Bij onze herkauwende huisdieren doet zich het verschil voor dat een bij het rund spierkrachtige afdeeling, de z.g. boekmaag, bij schaap en geit zéér gering ontwikkeld is. Merkwaardig acht ik in dit opzicht het feit dat de dorsale motorische vaguskern bij de geit hare grootste dimensie heeft in het voorste derde gedeelte terwijl deze bij het rund reeds op de helft van hare lengte tot stand komt gelijk de schemata weergeven.

Brengen wij nu den vorm van het caudale einde van de fossa rhomboidea in verband met de ontwikkeling van de dorsale motorische vaguskern dan kunnen wij aannemen dat bij dieren waar deze kern machtig ontwikkeld is en gelijktijdig vele cellen bevat van het groote motorische type, de bodem der IVe ventrikel ter plaatse gewelfd is moeten worden. Dat dit bij den hond niet het

[1]) KOSAKA und YAGITA. Experimentelle Untersuchungen über den Ursprung des Nervus Vagus etc. Okayama-Igakwai Zasshi No. 188. 1905. S. 2.

geval is berust op het feit dat de bedoelde kern nabij deze plaats, gelijk bij het paard, gering ontwikkeld is en hare werkelijk groote uitbreiding eerst verderop verkrijgt in het frontaal derde gedeelte.

Ten slotte maak ik van deze gelegenheid gebruik eene vergissing te rectificeeren die geslopen is in de publicatie van C. U. ARIËNS KAPPERS „Weitere Mitteilungen über Neurobiotaxis, VII, Die phylogenetische Entwicklung der Motorischen Wurzelkerne in Oblongata und Mittelhirn", waarin op pag. 97 van de dorsale motorische vaguskern gezegd wordt „Nur *beim Pferd* fand VERMEULEN ihn erheblich grösser was er mit dem grossen Magen dieses Tieres in Verbindung bringt". Dit moet natuurlijk zijn „*beim Rinde*".

Mei 1913.

Anatomie. — De Heer BOLK biedt eene mededeeling aan van den Heer Dr. Med. P. RÖTHIG, uit het anatomisch Instituut der Universiteit te Berlijn en het Centraal Instituut voor Hersenonderzoek te Amsterdam[1]: „*Bijdragen tot de leer der Neurobiotaxis.*" De verschuiving der motorische kernen in de Oblongata van Myxine glutinosa en bij sommige Amphibiën (Necturus mac., Cryptobranchus japonicus, Bufo en Rana).

(Mede aangeboden door den Heer BOEKE).

Myxine glutinosa[2].

Zooals bekend is (ANDERS RETZIUS, JOHANNES MÜLLER, GUSTAF RETZIUS, L. EDINGER e.a.) bezit Myxine zeer rudimentaire hersenen, waarvan verschillende deelen in caudale, andere in frontale richting in elkaar gedrukt zijn. Het onderzoek van complete seriën van dwars- en lengte-coupes toont — wat de gemengde en motorische zenuwwortels betreft — de aanwezigheid van den N. Trigeminus, den N. Facialis en verschillende Spino-occipitale zenuwen, welke laatste sterk naar voren geschoven zijn. Hier tegenover staat het ontbreken van Oculomotorius, Trochlearis, Abducens en Glossopharyngeus. Ook GUSTAF RETZIUS[3]) vermeldt — wat in overeenstemming is met mijn eigen

[1]) Het verblijf in het Nederlandsch Centraal-instituut voor Hersenonderzoek werd mij vergemakkelijkt door een mij door de Pruisische Akademie van Wetenschappen geschonken bijdrage, waarvoor ik hierbij mijn dank betuig.

[2]) Het materiaal van Myxine glutinosa werd door mij verzameld in Kristineberg in Zweden, levend gefixeerd en volgens verschillende methoden onderzocht. Het dient ten grondslag aan een, gemeenschappelijk met Dr. ARIËNS KAPPERS (Amsterdam) te verrichten onderzoek over het centrale zenuwstelsel dezer dieren.

[3]) RETZIUS, Biologische Untersuchungen N. F. Bnd. V 1893, (Das Gehirn und Auge von Myxine.)

waarnemingen — in zijn klassieke bijdrage geen Oculomotorius, Trochlearis, Abducens of Glossopharyngeus.

Wat de aanwezigheid of het ontbreken van een Vagus betreft, deze moet nog door nadere onderzoekingen beslist worden, waarbij ook het perifere zenuwstelsel in oogenschouw genomen moet worden. Tot nu toe — alleen het centrale zenuwstelsel en de uittredende wortels onderzoekende — is het mij niet mogelijk geweest de aanwezigheid van een vaguswortel met zekerheid te constateeren, terwijl daarentegen G. Retzius in overeenstemming met A. Retzius en Joh. Müller een vagus en — onder zekere reserve — ook de aanwezigheid van een sensibele wortel daarvan beschrijft.

Hernieuwde onderzoekingen maken het voor mij waarschijnlijk dat de beide door deze auteurs als X-wortels aangeziene zenuwen als motorische en sensibele spino-occipitale zenuwen geduid moeten worden. Voor deze opvatting spreekt o.a. dat de celzuil der hier ter plaatse uittredende ventrale wortels een directe voortzetting der spino-occipitale celzuil is en dat de volgende spino-occipitale ventraalwortels op dezelfde wijze uittreden als deze door sommige auteurs als vagus geduide wortel.[1])

Het ontbreken van den geheelen glossopharyngeus en den voorsten vaguswortel wordt ook door J. B. Johnston[2]) voor Bdellostoma Dombeyi aangegeven.

Een naar de graphische methode van Kappers[3]) vervaardigd sagittaal schema der motorische kernen en wortels van Myxine glutinosa is in figuur 2 gegeven. Indien men dit vergelijkt met het op overeenkomstige wijze vervaardigde sagittaal schema van Petromyzon fluviatilis[4]) (Fig. 1) dan wordt men getroffen door de eigenaardige verhouding bij Myxine.

De afstand tusschen den achterkant der intredende motorische V-wortel en de voorkant van de intredende motorische VII-wortel is

---

[1]) Dat de hiermee correspondeerende dorsale wortel als vaguswortel te beschouwen zou zijn is niet zeer waarschijnlijk, daar deze wortel geheel sensibel schijnt te zijn en er dus van een gemengde zenuw, zooals dat van de X te verwachten ware, geen sprake is. Uit dien hoofde is het ook onwaarschijnlijk dat de genoemde dorsale en ventrale wortel samen den X zouden vormen, daar deze, indien zij aanwezig is, steeds een gemengde viscerale zenuw is waarvan de sensibele en motorische wortel niet of zeer weing van elkaar gescheiden verloopen, althans nooit als dorsale en ventrale wortel tegenover elkaar staan.

[2]) J. B. Johnston, Note on the presence or absence of the Glossopharyngeus Nerve in Myxinoids. Anat. Record, Vol. II, 1908.

[3]) Kappers, Verhandelingen der Kon. Akad. v. Wetenschappen te Amsterdam 1910, Tweede Serie, Deel 16, N⁰. 4.

[4]) Ontnomen aan Kappers: Folia Neurobiologica Bnd. VI, Sommerergänzungs Heft, 1912.

= III K. und W. = IV K. und W. = V K. und W. = VI K

= VII K. und W. = IX K = X K = Cerv. M., Spin. Occ. K. und XII K. und W

= VI W. = IX W. = Oliva sup. = Nucl. paramed und Oliva inf.

↓ = Calamus

TEEKEN-VERKLARING.

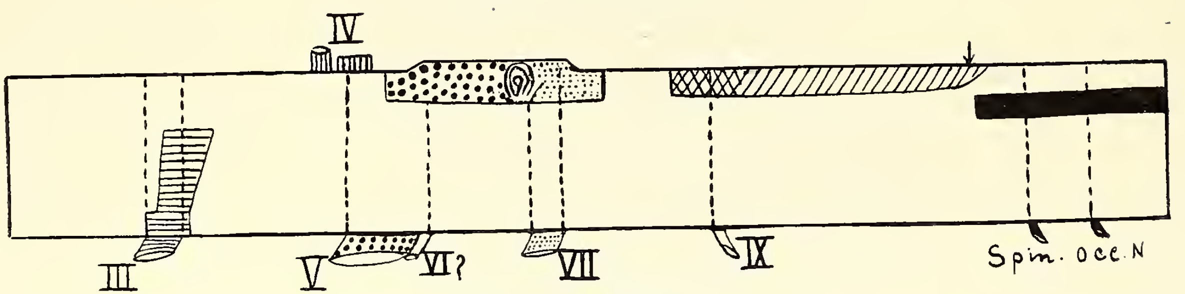


Fig. 1. Petromyzon.

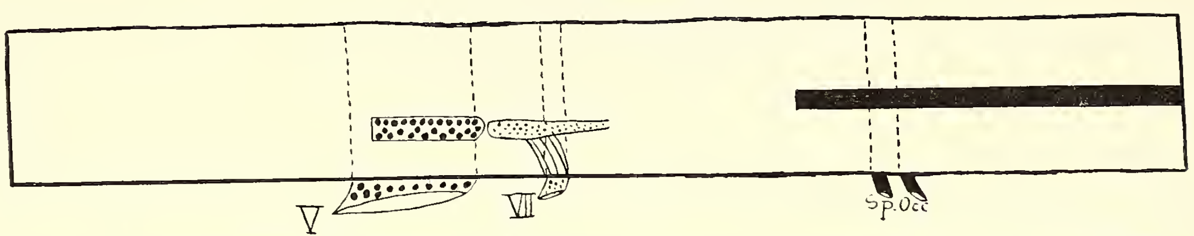


Fig. 2. Myxine glutinosa. Topografische verhouding der kernen en wortels bij Petromyzon en Myxine.

aanzienlijk verkort tengevolge van een naar elkaar geschoven zijn dezer wortels waarvan de voorste VII vezelen bijna dadelijk volgen in de coupes achter den V-wortel. Het meest verkleind is echter de afstand tusschen de voorste spino-occipitale wortels en den VII-wortel, tengevolge van de reeds zooeven vermelde afwezigheid van IX (en X?) wortel en de dientengevolge ontstane caudo-frontale verkorting der oblongata.

Indien men op dwarscoupes, de ligging van den V—VII celzuil van Petromyzon (Fig. 3) met die van Myxine (Fig. 4) vergelijkt, dan valt het op dat de V—VII celzuil bij Myxine veel ventraler ligt.

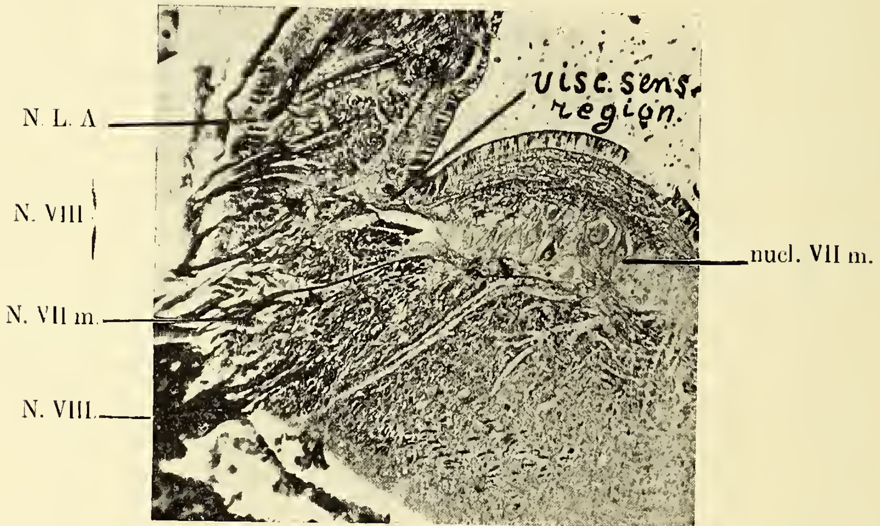


Fig. 3. VII-kern en wortel bij Petromyzon.



Fig. 4 Myxine glutinosa

Bij Myxine liggen de vrij groote cellen van deze zuil in het onderste deel der oblongata dicht tegen den descendeerenden sensi-

belen trigeminus wortel aan. Evenals bij Petromyzon zijn V en VII kern zóo goed als continueel en ook is hare fronto-caudale uitbreiding ongeveer evengroot[1]).

Evenals bij Petromyzon ontbreekt dus ook hier de anders bij de meeste dieren — ook bij alle visschen — aanwezige caudale verschuiving van den VII kern. Dit is daarom niet bevreemdend, ja bijna à priori te verwachten daar de voornaamste smaakzenuw, de glossopharyngeus, welks sensibel (meer caudaal gelegen) centrum de voornaamste rol speelt in de achterwaartsche verschuiving van den VII kern, bij dit dier geheel ontbreekt en ook de sensibele VII-wortel zeer klein is wat zijn smaak component betreft. Het laatste kan daaruit worden afgeleid dat bijna alle sensibele VII vezelen zich toevoegen aan den descendeerenden V wortel en dus — overeenkomstig onze kennis bij andere dieren — tastvezelen zijn van dezelfde natuur als de V (vergelijk over de verschillende componenten v. d. sensibelen VII de belangrijke mededeelingen van Johnston: Morphologisch Jahrbuch Bdn. 34, 1905 en Anatom. Anzeiger Bnd. 37, 1910). Juist deze bijna uitsluitende aanwezigheid van de tastcomponenten in het sensibele areaal van V en VII, welke geheel met het eigenaardige leven van dit dier (zuigapparaat) in overeenstemming is, verklaart waarom de motorische kernen van het zuigapparaat (mond en z.g. tong): de V en VII kern zich aan dit sensibele reflex-systeem van de descendeerende V en VII vezelen hebben aangesloten. Een plaatsbepaling door reflectorischen, neurobiotactischen invloed die zich ook nog daardoor documenteert dat de VII kern zich niet slechts niet naar achteren heeft verplaatst, maar zelfs iets naar voren geschoven is (gelijk blijkt uit het frontale verloop van zijn intramedullairen wortel, fig. 2) aldus meer tot de intrede van den sensibelen trigeminuswortel, die zijn reflexen beheerscht, naderend.

---

1) Daar waar de kleinere cellen van de VII-kern zich aansluiten aan de grootere cellen van den V-kern is — in vergelijk met Petromyzon de V—VII zuil van Myxine lacunair. Zooals bekend is vermoedt Tretjakoff (Archiv. v. microskopische Anatomie Bnd. 74, 1909, p. 713) dat bij Petromyzon de VI-kern ligt tusschen V en VII-kern in dezelfde zuil, daar de wortelvezelen van de perifere VI zenuw zich centraalwaarts met den trigominus tot diens intrede in de oblongata vervolgen laten en zich daarvan niet meer laten onderscheiden. Of deze opvatting de juiste is mag ik niet beslissen, slechts wil ik in verband hiermee er op wijzen dat bij Myxine waar zeker geen VI kern en wortel aanwezig is inderdaad een meer lacunair verhouden der cel-zuil gevonden wordt op de plaats waar Tretjakoff bij Petromyzon de ligging dezer kern vermoedt.

Ik wil nog opmerken dat achter de VII kern een zuil van kleinere cellen in de caudale voortzetting daarvan ligt. Zooals het ook bij Petromyzon het geval is hebben deze kleinere cellen echter met den VII wortel geen verband.

Amphibiën.

De in Fig. 6, 7, 9 en 10 weergegeven topographische verhoudingen der motorische kernen van het door mij bewerkte materiaal beves-

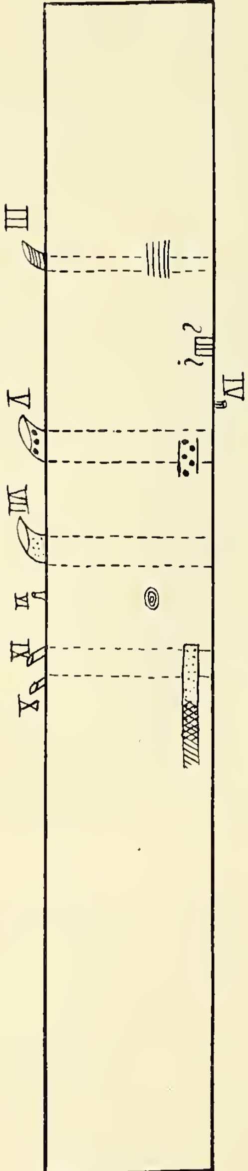


Fig. 7. Necturus maculatus.

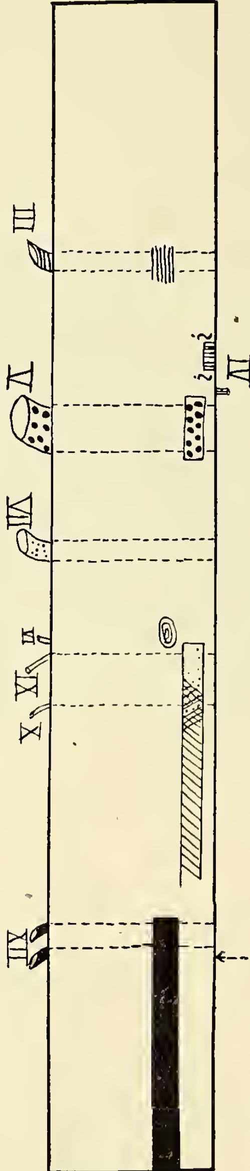


Fig. 6. Cryptobranchus japonicus.

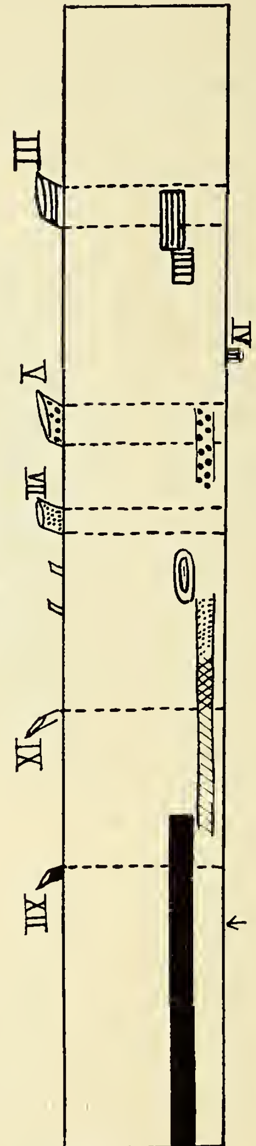


Fig. 5. Molge.

tigen in de eerste plaats de gegevens door Kappers [1]) verkregen bij Molge en Rana (Fig. 5 en 8) in zooverre als bij de beide

[1]) l. c. p. 46.

urodele Amphibiën die door mij onderzocht zijn (Necturus en Cryptobranchus) evenals bij het urodele Amphibie van KAPPERS (Molge) de Facialis kern een achterwaartsche verschuiving heeft ondergaan en één geheel vormt met den glossopharyngeus en vaguskern, wat overeenstemt met de sterker ontwikkelde caudale VII—IX smaakkern, terwijl bij de door mij onderzochte Rana en Bufo de VII kern onafhankelijk op zijn eigen wortel-niveau is blijven liggen evenals het door KAPPERS voor zijn Rana is aangegeven.

Evenals hij vond ook ik dat bij alle Amphibiën de abducens

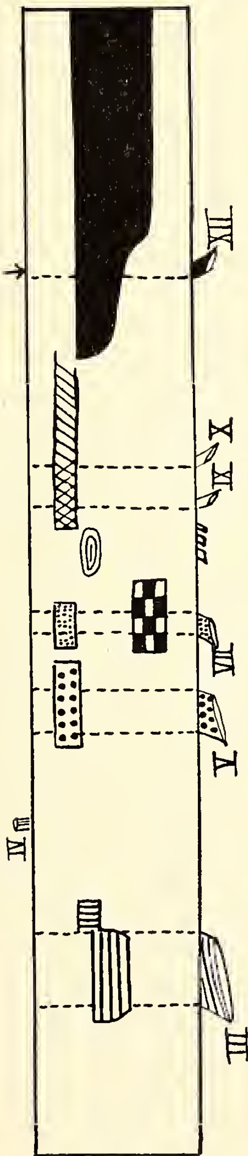


Fig 8. Rana.

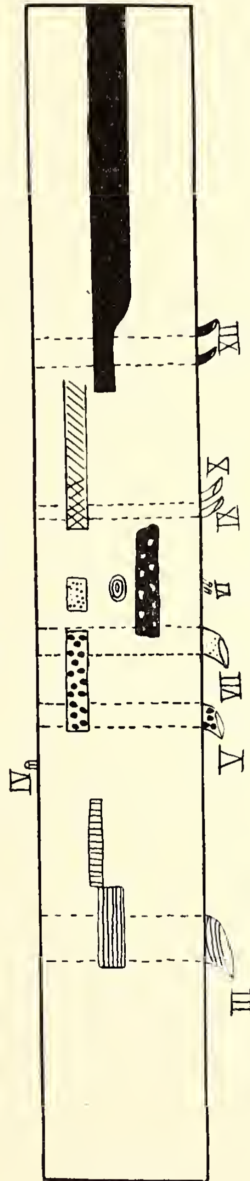


Fig. 9. Bufo.

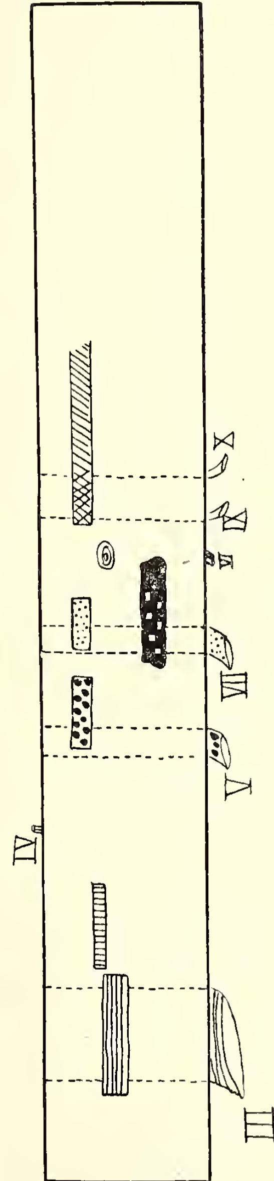


Fig. 10. Rana fusca.

wortel en kern achter het facialis wortelniveau ligt, en wel bij Necturus en Bufo iets dichter achter het VII wortel-niveau als bij Cryptobranchus en Rana.

De ligging en uitbreiding van V en III kern, de dikte en rangschikking der III, IV, V, VI, VII, IX, X en XII wortels, evenals de geringe variaties die deze bieden, ziet men dadelijk uit het sagittaal-schema der verschillende dieren.

Wat de spino-occipitale celzuil betreft, waren mijne Necturus en Rana seriën niet voldoende ver naar achteren gesneden om de grens daarvan bij deze dieren te kunnen vaststellen. De verhouding zooals deze echter bij Bufo gevonden werd is in vorm en uitbreiding gelijk aan die van Rana (Kappers), terwijl in Cryptobranchus (fig. 6) deze zuil iets minder ver naar voren reikt als bij Molge (fig. 5).

De trochlearis kern strekt zich in mijne exemplaren van Rana en Bufo (fig. 10 en 9) caudaal van de III kern een aanzienlijk stuk verder naar achteren uit als Kappers in zijn Rana vond (qg. 8). Deze grootere achterwaartsche uitbreiding geeft mij aanleiding iets meer uit te wijden over de phylogenese van deze kern. De trochlearis-kern ligt bij Petromyzon (Schilling[1]), Tretjakoff[2]), Huet[3]), Kappers[4])) geheel dorsaal van den ventrikel in het velum anticum cerebelli, direct frontaal van het niveau van de trigeminus kern.

Bij de meeste andere dieren ligt zij ventraal van den ventrikel en is meer frontaalwaarts geschoven.

De verschijnselen die zich nu voordoen bij de frontale verschuiving van een andere oogspierkern, de abducens-kern (Kappers) wijzen erop dat de eerste vorm, waarin deze frontale verschuiving optreedt daarin bestaat, dat de kern zich in voorwaartsche richting verlengt (zoo strekt zich de VI-kern bij Chelone en Alligator uit van het niveau van de glossopharyngeus-wortelintrede tot de facialis-wortel intrede).

Zoo bestaat dus ook voor de aanzienlijke frontocaudale uitbreiding van de trochlearis-kern in mijne exemplaren van Bufo en Rana de verklaringsmogelijkheid dat deze uitbreiding een resultaat is van een frontale verlenging, die de oorspronkelijk op meer caudaal niveau aangelegde IV-kern ondergaat in de richting van de III-kern, terwijl in andere gevallen (bij hoogere dieren voornamelijk) de IV-kern in haar geheel meer frontaal verschoven is. Daaruit zou dan ook te verklaren zijn hoe het mogelijk is dat in de Rana door Kappers onderzocht de

[1]) Abhandl. der Senckenb. Naturf. Gesellsch. 1907, Vol. 30, p. 441.
[2]) l. c. p. 713.
[3]) Proceedings of the Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam February 25, 1911.
[4]) l. c. p. 9.

trochlearis-kern reeds in zijn geheel een meer frontale plaats heeft ingenomen (Fig. 43 l.c.; zie Fig. 8) en tegelijkertijd korter is geworden [1]).

Bij Necturus en Cryptobranchus heb ik de trochlearis-kern niet met zekerheid kunnen bepalen ofschoon de wortel duidelijk aanwezig en een eindweegs intracerebraal te vervolgen was.

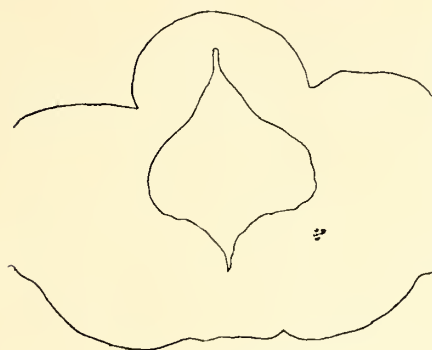


Fig. 11 Cryptobranchus Nucl. Trochlearis (?)

Het is echter mogelijk dat men bij Cryptobranchus als zoodanig een groep cellen moet aanzien die zich beiderzijds lateraal (niet ventraal) van den ventrikel bevindt (Fig. 11) en tot in welks nabijheid men vezelen van den genoemden wortel vervolgen kan. Deze aanname wordt gesteund door het feit dat in den primitiefsten vorm (Petromyzon z. b.) de IV-kern dorsaal in het velum ligt en de ligging onder den ventrikel derhalve als een secundaire beschouwd moet worden. Ook bij Varanus (Kappers l. c. fig. 56, p. 61) kan een meer laterale ligging van de IV-kern voorkomen, waarvan ik mij zelf heb kunnen overtuigen. Zoo zou dus ook deze celgroep bij Cryptobranchus een trochlearis-kern kunnen zijn, die zich in een toestand van overgang tusschen de primitieve dorso-caudale en de later meer constante ventro-frontale ligging bevindt.

Bij Necturus is de vermoedelijke topografie van de IV-kern naar het verloop van den IV-wortel aangegeven in de sagittale reconstructie. Zijn areaal ligt eveneens dorso-lateraal en komt daarin overeen met Cryptobranchus. Indien deze waarneming juist is hebben wij dus bij Necturus en Cryptobranchus in tegenstelling met Molge een hoogst interessant overgangsstadium in de phylogenetische verschuiving van dezen kern. (Vertaald naar het Duitsche M. S. van den schrijver).

---

[1]) De mogelijkheid dat het verschil in caudale uitbreiding tusschen den trochlearis-kern in de Rana van Kappers en die van mij zou te wijten zijn aan onnauwkeurige waarneming is uitgesloten, daar ook een opnieuw door mij verrichte meting en plaatsbepaling van den trochlearis-kern in de door Kappers gebruikte serie mij de overtuiging heeft gegeven dat inderdaad in zijn exemplaar een meer frontale inelkaarschuiving van de kern heeft plaats gevonden. Anderzijds zijn ook mijn metingen en plaatsbepalingen aan Rana en Bufo door Kappers gecontroleerd en bevestigd.

Misschien is het verschil daardoor te verklaren dat mogelijker wijze in het eene geval Rana esculenta en in het ander geval Rana fusca gebruikt werd.

Anatomie. — De Heer BOLK biedt eene mededeeling aan van den Heer Dr. A. J. HOVY, Utrecht: *„Over de verhouding tusschen witte en grijze stof in het centrale zenuwstelsel."*

(Mede aangeboden door den Heer PEKELHARING).

Herhaaldelijk is er in de litteratuur gewezen op de verhouding tusschen witte en grijze stof o.a. naar aanleiding van verklaringen van het geplooid character der hersenschors (CHIARI, HESCHL, JELGERSMA). Zelden is echter die verhouding nauwkeurig gemeten. Inzonderheid wat betreft het verband tusschen die verhouding in het centraal-zenuwstelsel en het niveau van ontwikkeling in de verschillende klassen en orden van dieren en bij den mensch tasten wij nog nagenoeg in het duister. Zelfs is het uiterst moeilijk, voor vergelijkende gewichtsbepalingen van grijze en witte stof in de hersenen bij meerder of minder hoogstaande dieren een eenigszins betrouwbare methode te verkrijgen. De kans zou bovendien groot zijn, dat degeen, die de verkregen resultaten zoekt te verklaren, weldra het terrein der exacte wetenschap achter zich zou moeten laten en zich tot vermoedens zou moeten bepalen. De vele factoren toch die bij deze berekening een rol kunnen spelen, zijn talrijker dan over 't algemeen wordt vermoed en veronachtzaming zou een bron van fouten kunnen worden. Door ERNST DE VRIES [1]) zijn deze factoren zeer nauwkeurig ontleed[2]) en deze schrijver heeft, door met hen rekening te houden, de grootste exactheid bereikt, voorzoover wij tot nogtoe kunnen beoordeelen. —

Door verschillende auteurs (SNELL, WEBER, DUBOIS en anderen) is aangetoond, dat er verband bestaat tusschen het hersengewicht en het ontwikkelings-niveau bij verschillende diersoorten, in dier voege dat in 't algemeen bij dieren van dezelfde grootte de hersenen meer gewicht hebben, naarmate de diersoort zich door een hooger niveau van ontwikkeling of organisatie doet kennen. Hiernevens vermelden dezelfde auteurs, dat bij kleinere dieren het hersengewicht relatief (d. w. z. in verhouding tot het eigen lichaamsgewicht) grooter is, dan bij groote dieren met ongeveer gelijke hoogte van ontwikkeling.

Uit bovengenoemde gegevens moge de gevolgtrekking gemaakt worden, dat behalve dergelijke factoren zooals de grootte, ook andere

---

1) Dr. E. DE VRIES, Das corpus striatum der Säugethiere. Anatom. Anzeiger. 37ster Bnd. 1910.

2) Op. cit. pag. 386.

factoren, die verband houden met een hoogere organisatie, bij een of ander individu van een bepaalde soort het hersengewicht kunnen beheerschen.

Ook wat het bestudeeren van de verhouding tusschen de grijze en de witte stof in de voor-hersenen betreft, moet men voorop stellen, dat men zoowel met morphologische als met physiologische en psychische factoren rekening zal moeten houden. Om den invloed van een der hierboven het eerst genoemde factoren, n.l. de grootte van een diersoort op die verhouding aan een nader onderzoek te kunnen onderwerpen, kwam het aan den schrijver van deze studie wenschelijk voor, een gedeelte van het centraal-zenuwstelsel te kiezen, waar de verhoudingen zoo eenvoudig zijn, dat zij een vergelijking gemakkelijk maken, zooals bijvoorb. dwars-coupes van het ruggemerg bij groote en kleine dieren van dezelfde orden.

Dat er verband zou bestaan tusschen de verhouding van de hoeveelheid grijze en witte stof van het ruggemerg en tusschen de grootte van het individu, daarop werd reeds voor twintig jaren door F. BRANDIS [1]) gewezen. Deze onderzoeker merkte op, dat bij een groote vogelsoort (Anser) de hoeveelheid grijze stof relatief geringer is, dan bij een kleinere species (Regulus), door hem beschreven.

Het kwam mij van beteekenis voor, de juistheid van BRANDIS' waarneming aan een uitgebreider materiaal te toetsen. Immers, wanneer door de feiten kan worden bevestigd, dat hier een algemeene regel voor groote en kleine individuen ligt, dan is ook een aanknoopingspunt gevonden om na te gaan, welke morphologische factoren door deze onderlinge verhouding tusschen de hoeveelheid grijze en witte stof in het ruggemerg worden beheerscht.

Tot recht begrip van de groepeering van grijze en witte stof in het ruggemerg dienen enkele histologische bijzonderheden vooraf te gaan.

Bij grootere individuen die met kleinere van verwante soorten vergeleken worden, staat de vermeerdering van het aantal zenuwcellen en zenuwvezels in een eenvoudige verhouding tot de grootte van het dier. Elke zenuwcel toch, op zichzelf beschouwd, is namelijk maar zeer weinig grooter [2]) dan bij kleinere individuen van verwante soorten. Daarentegen nemen de ascylinders en daarmede de hen

[1]) Untersuchungen über das Gehirn der Vögel. Archiv. f. mikr. Anatomie. Bnd. 41, 1893. pag. 177. Theil I.

[2]) Dat inderdaad verschillende cellen v. h. zenuwstelsel bij grootere dieren grooter worden is onlangs nog door OBERSTEINER aangetoond. Arbeiten a. d. Neurologischen Institut in Wien. Bnd. XX Heft I, 1912.

omkleedende mergmasse zeer aanzienlijk in lengte toe [1]). In vlaktemaat uitgedrukt zal derhalve de vlinderfiguur van de grijze stof bij het groote dier die van het kleine dier minder overtreffen, als de doorsnede van de witte stof, die naar verhouding veel overvloediger geworden is, dan bij kleinere individuen.

Het onderzoek welks uitkomsten hieronder worden meegedeeld heeft beoogd, de terloops gemaakte opmerking van BRANDIS aan een grooter materiaal te controleeren, en de verhouding tusschen de hoeveelheid grijze en witte stof voor het halsmerg vast te stellen bij een twintigtal groote en kleine vertegenwoordigers van allerlei klassen en orden voorzoover deze verhouding in vlaktemaat schematisch kan worden weergegeven (zie hier beneden: Scyllium, Hexanchus). Gekozen werden:

1. Een tweetal haaien.
2. ,, ,, schildpadden.
3. ,, drietal hagedisachtigen.
4. ,, tweetal vogels.
5. ,, ,, rodentia.
6. ,, ,, ungulata.
7. ,, ,, carnivora.
8. ,, viertal platyrrhine apen.
9. Een olifant.

In de groepen 1 tot 8 worden telkens grooter en kleiner dieren vergeleken. De olifant staat op zichzelf, daar geen naverwante diersoort [2]) van geringe grootte bestaat.

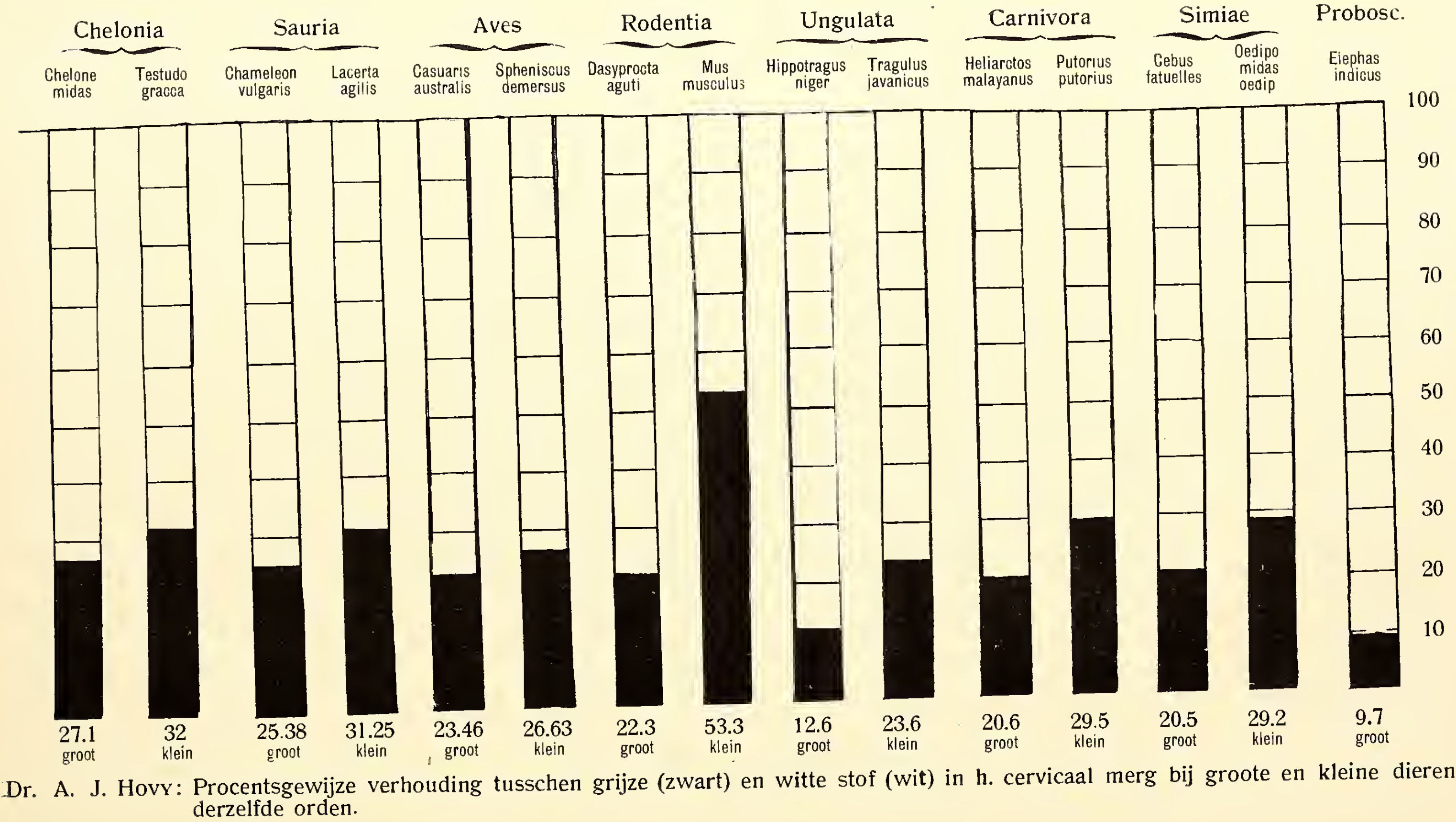
Voor de gebezigde methode geldt het volgende:

De coupes, gekleurd volgens de methode van WEIGERT—PAL, werden in een projectie-toestel, zooveel mogelijk op overeenkomstige grootte geteekend. Daar het alleen om verhoudingsgetallen te doen is, doet de vergrooting er feitelijk niet toe; zij kan hoogstens eenigen invloed hebben op de mate van nauwkeurigheid van de omtrekken van de hieronder te noemen was-coupes. De omtrekken van deze teekening van grijze en witte stof werden op wasplaten van constante dikte overgetrokken. De figuur voor grijze en witte stof werd uit de wasplaten uitgesneden en de uitsnijdsels van grijze en witte stof werden gewogen. De verhouding tusschen beide gewichten voor elk dier drukt uit, welke betrekking hier in vlaktemaat tusschen grijze en

---

[1]) De toename in dikte bij langere mergscheeden is relatief gering en schijnt ons geen rol van beteekenis te spelen.

[2]) Van den tapir die hieraan nog het meest verwand is heb ik geen coupes gemaakt Bovendien is dit dier ook vrij groot. Het best leent zich hier als vergelijkingsobject misschien een klein ungulaat (Tragulus).



Dr. A. J. Hovy: Procentsgewijze verhouding tusschen grijze (zwart) en witte stof (wit) in h. cervicaal merg bij groote en kleine dieren derzelfde orden.

22

witte stof bestaat. Beide bedragen werden, tot percentgetallen omgerekend, in de graphische voorstelling (fig. 1) neergelegd. In laatstgenoemde geeft het donkere deel van de kolommen de grijze stof weer, het overige deel de witte stof.

Uit de gevallen, waar groote en kleine verwante soorten tezamen vergeleken worden is in de tabel met één oogopslag de regel te lezen: Bij een groot dier is naar verhouding minder grijze stof, dan bij een kleiner dier.

Bij twee dieren — Hexanchus en Scyllium — vertoonde de grijze stof voor een groot deel netvormige teekening. Hierom moest een ruwe schatting voor den omtrek worden toegepast. Dientengevolge heb in deze dieren voorzichtigheidshalve niet in mijn graphische tabel opgenomen.

Daar de gekozen apen-soorten niet alle belangrijk in grootte verschillen — heb ik de meest sprekende voorbeelden hiervan uitgekozen.

Wat den olifant betreft: hoewel deze niet met een kleinere verwante diersoort vergeleken kan worden, is niettemin de tegenstelling met alle kleinere diersoorten (inzonderheid met de muis) zoo opvallend ten gunste van de witte stof dat zij vermelding waard is.

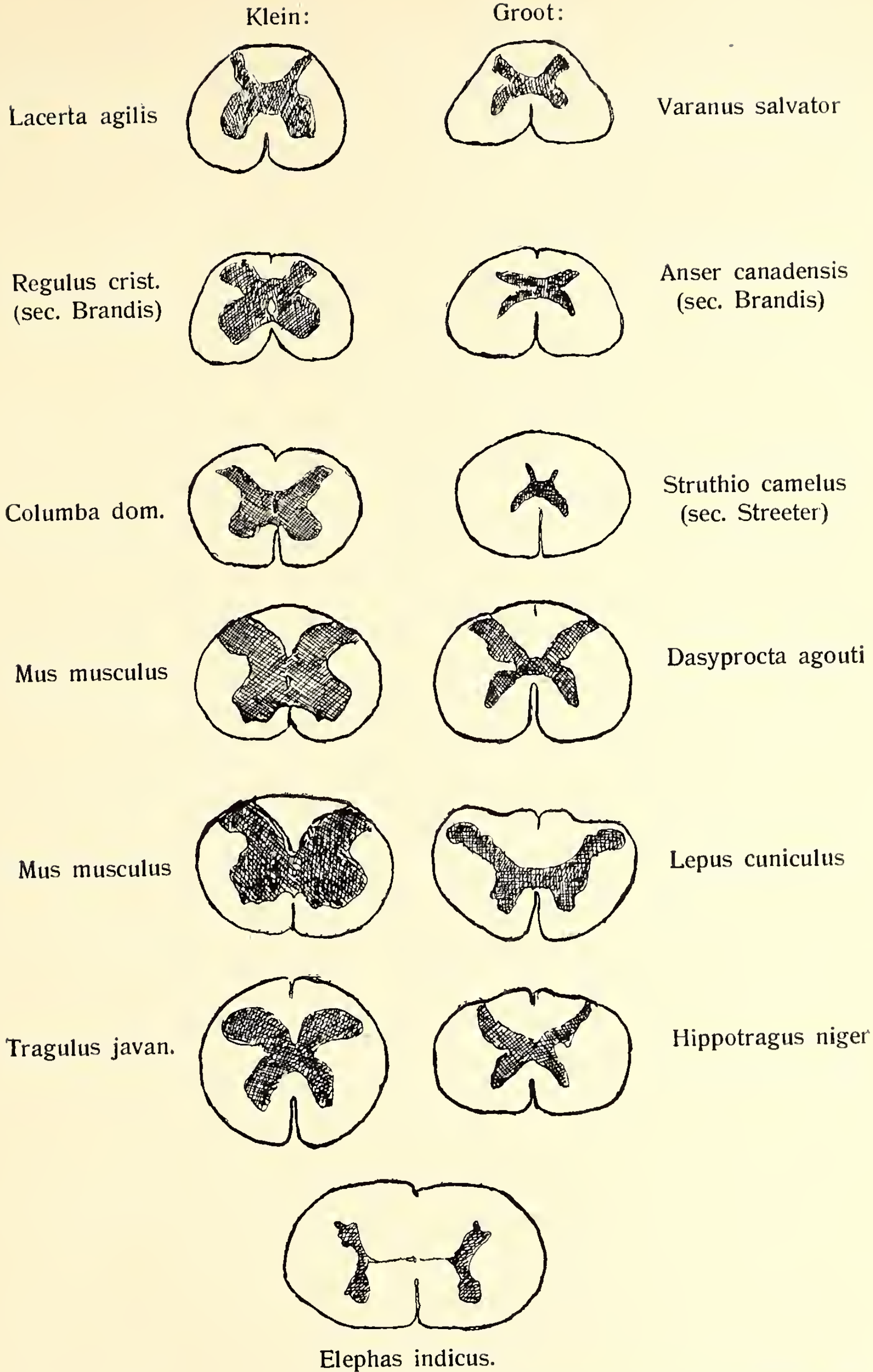
Opvallend is dat in de ontwikkeling van het ruggemerg de relatief grootere vermeerdering der witte stof ook duidelijk te voorschijn komt, zooals blijkt uit onderzoekingen van Stern, die er op wijst (l.c. p. 367) dat gedurende de ontwikkeling de grijze stof ten opzichte van de witte relatief aan terrein verliest in het menschelijk ruggemerg.

Behalve deze verschillen in de verhouding tusschen grijze en witte stof bij groote en kleine dieren, werd nu door mij ook geconstateerd een blijkbaar hiermee samenhangend verschil in de vorm der grijze stof (fig. 2).

Terwijl toch bij de kleinere dieren de vlinderfiguur der ruggemergsdoorsnede over het algemeen plomp van bouw is en de afstand tusschen de linker en rechter hoornen gering, wordt deze verhouding slanker bij groote dieren, waar ook, ja inzonderheid, de tusschen rechter en linker hoornen gelegen grijze commissuur een veel graciler gedaante krijgt.

Het is wel zeer waarschijnlijk, dat dit morphologisch verschil samenhangt met het verschil in verhouding tusschen grijze en witte stof, daar bij groote dieren de grijze stof door de sterke relatieve vermeerdering aan witte stof zeer aanzienlijk wordt uitgerekt.

Inzonderheid zal de groote vermeerdering der witte stof in het areaal der achter- en voorstrengen de beiderzijdsche hoornen verder van elkaar verwijderen (zie Elephas).



Elephas indicus.

Verhouding tusschen grijze (zwart) en witte stof (wit) in het cervic. merg van groote en kleine dieren van dezelfde orde.
De ruggemergsdoorsneden, met uitzondering van Elephas, zijn op gelijke groote geteekend om de relatieve verhouding tusschen grijze en witte stof dnidelijker te doen uitkomen).

Tenslotte wil ik opmerken dat ook de totaalvorm van het ruggemerg eenigszins gewijzigd schijnt te worden bij grootere dieren in dien zin, dat het cervicaalmerg bij kleine soorten meer rond bij groote meer breed schijnt te zijn (vergelijk Fig. 2).

De mogelijkheid bestaat dat dit toegeschreven moet worden aan een meerdere gelegenheid tot uitzetting in bilaterale dan in dorsoventrale richting op grond van den vorm van het ruggemergskanaal op die plaats. Het is echter ook mogelijk dat de toename in witte stof bij grootere dieren niet geheel gelijkmatig verdeeld is over het oppervlak der ruggemergsdoorsnede, maar een zoodanige is dat een meerdere uitzetting in breedte wordt veroorzaakt. Ik geloof niet dat dit als algemeene regel kan gelden, maar vermeld dit slechts daarom, omdat STERN[1]) gedurende de ontwikkeling van het menschelijk ruggemerg juist het omgekeerde waarnam, n.l. dat de kleinere ruggemergen (van jonge kinderen) meer ovaal, de grootere volwassen ruggemergen meer rond zijn. Voor de vergelijking bij kleine en groote dieren schijnt deze waarneming van STERN dus niet, zonder meer, op te gaan.

Mijn resultaten samenvattend meen ik tot de volgende conclusies gerechtigd te zijn:

1°. In het ruggemerg van grootere individuen komt relatief meer witte stof voor dan in dat van kleinere verwante soorten.

2°. Dit geldt voor alle klassen der vertebraten die onderzocht werden.

3°. Deze waarneming kan worden verklaard door het feit, voor het eerst getoond door ERNST DE VRIES, dat de mergscheedehoudende vezelen, behalve dat zij in gelijke mate in *aantal* toenemen met de toename in aantal van de cellen, bovendien veel grooter (langer) worden, terwijl de celgrootte betrekkelijk weinig varieert, althans niet in die mate, bij kleinere en grootere individuen.

4°. Ook de vorm van de grijze stof wordt slanker in groote individuen, gelijk inzonderheid uit den afstand der beiderzijdsche hoornen te zien is.

Natuurkunde. — De Heer J. P. KUENEN biedt mede namens den Heer S. W. VISSER, eene mededeeling aan: *„De viriaalcoëfficient B voor Normaal Butaan."*

De bepaling van de dampdichtheid van normaal butaan leidde tot de kennis van den viriaalcoëfficient B in de empirische toestandsvergelijking van KAMERLINGH ONNES[2]). Hierbij kwamen afwijkingen

[1]) Beitrag zur Kenntnisz der Form und Grösze des Rückenmark Squerschnittes. Arbeiten aus dem neurologischen Institut der Wiener Universität 1908, p. 329.

[2]) Leiden Comm. Suppl. 23; § 36; p. 114, e.v.

voor den dag, die verklaard konden worden door aanwezigheid van een lichter bijmengsel aan te nemen. Een bevestiging van dit vermoeden werd geleverd door de bepalingen van het kookpunt en van de kritische temperatuur.

De dampdichtheid werd bepaald door weging,

Hiertoe werd gebruikt een glazen bol van ongeveer 0.4 Liter inhoud, voorzien van een buisje met kraan en een slijpstuk, waarmede hij verbonden kon worden aan het butaanreservoir, de kwikpomp en den open kwikmanometer.

Het volume van den bol werd bepaald door weging met lucht. Het gewicht van den met de kwikpomp zoo goed mogelijk leeggepompten bol werd bepaald. Bij deze en de volgende wegingen werd aan den anderen arm van de balans een gesloten tarraballon van ongeveer hetzelfde uitwendige volume opgehangen. Beide bollen bleven zoolang aan de balans hangen, totdat de evenwichtstand niet meer veranderde.

De druk van de lucht en later van het butaan werd vooreerst gelijk genomen aan dien van den dampkring. Daartoe was een buis van eenige meters lengte met een kraan aan het uiteinde verbonden aan den toestel. Het gas werd toegelaten tot een overdruk van ongeveer 1 mM. Door de kraan aan het uiteinde van de lange buis even open te zetten werd deze overdruk afgelaten, zonder temperatuurverandering van beteekenis, en zonder dat er buitenlucht kon binnendringen in den bol. Onmiddellijk na de sluiting werden temperatuur en barometerstand afgelezen. De bol werd vervolgens gewogen. De vulling met butaandamp had plaats, nadat de bol driemaal ermede was doorgespoeld.

De barometerstanden werden op 0° herleid. In de gevonden gewichten bij de bepalingen boven 0° werd een correctie aangebracht voor de uitzetting van het glas.

Op dezelfde wijze werd de ballon bij 0° met butaandamp gevuld en gewogen. De ballon werd daartoe minstens een half uur lang in ijs geplaatst. Bij de vulling werd ook het reservoir met ijs omgeven, om mogelijk overdistilleeren van vloeistof te voorkomen. Na de weging werd wederom ter controle het gewicht van den ledigen bol bepaald.

Daarna werden bepalingen bij kamertemperatuur verricht bij $^1/_2$ atm. en bij $^1/_4$ atm. De druk werd in dit geval op den kwikmanometer afgelezen. Het bleek noodig de volumevermindering ten gevolge van den verminderden, inwendigen druk te bepalen. Daartoe werd de lucht in den bol aanwezig bij een druk van $^1/_3$ atm. gewogen.

Ten slotte werden bij 0° nog twee metingen met butaandamp gedaan bij $^1/_3$ en $^2/_3$ atm.

Bepalingen.

Ledige bol. De tarraballon + 8 gram maakte evenwicht met den ledigen bol + 0.84036 gram. Een tweede latere weging gaf 0.84033, een derde 0.84036. Als gemiddelde werd genomen 0.84035.

Bol met droge lucht. Bij 18°.58 en 76.738 c.M. werd voor het gewicht van de lucht gevonden 0.47370 gram; een tweede weging gaf 0.47735 gram bij 16°.88 en 76.805 cM. Hieruit werd gevonden, na het aanbrengen van de correctie voor de uitzetting van het glas, een gewicht van 0.5009 gram bij 0° en 76 cM. uit de eerste weging; 0.5014 gram uit de tweede; 0.5012 werd als gemiddelde genomen. Voor het volume van den bol volgt uit dit gewicht 387.5 cM^3.

Bol met droge lucht bij lagen, inwendigen druk. Bij een druk van 26.816 cM. en een temperatuur van 16°.71 woog de lucht 0.16596 gram. Het gewicht van de lucht bij 0° en 76 cM. in den bol aanwezig zou dan zijn 0.49899 gram. Voor het volume van den bol vindt men hieruit dan 385.85 cM^3. Het verschil tusschen 387.5 en 385.85 stelt de volumevermindering voor tengevolge van de vermindering van den inwendigen druk. Men vindt hieruit met groote benadering het volume bij andere drukkingen door de volumevermindering evenredig te stellen met de drukafname.

Bol met butaandamp.

Een overzicht van de zes wegingen geeft de volgende tabel:

	Temp.	Druk.	Gewicht.	Gewicht gecorrig.	Volume.
I.	16°.63	76.08 cM.	0.98219 Gram	0.98180	387.5 cM^3.
II.	0 .00	75.68	1.04400	1.04400	387.5
III.	21 .02	40.42	0.50339	0.50314	386.3
IV.	19 .94	18.57	0.22935	0.22924	385.5
V.	0 .00	23.48	0.31244	0.31244	385.7
VI.	0 .00	48.89	0.66184	0.66184	386.6

Empirische, Gereduceerde Toestandsvergelijking.

De toestandsvergelijking wordt overeenkomstig Leiden Comm. Suppl. 23 geschreven in den vorm

$$pv = A\left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin p de druk in atm. op 45° N.B,; v het volume van 1 gram, uitgedrukt in het theoretisch normaalvolume als eenheid;

$$A = RT; \quad B = \frac{RT_k}{p_k}\mathfrak{B}; \quad C = \frac{R^2 T_k^2}{p_k^2}\mathfrak{C}, \text{ enz.}$$

$\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$ enz. stellen de „gereduceerde viriaalcoëfficienten” voor, grootheden, die nog slechts afhangen van T, en behoudens kleine afwijkingen, voor verschillende stoffen gelijk moeten zijn.

D en de verdere coëfficienten zijn te verwaarloozen voor $p < {}^1/_7\, p_k$.

De vergelijking (1) gaat dan voor p als onafhankelijk veranderlijke over in de volgende:

$$pv = RT\left(1 + \frac{RT}{B}p + \frac{C - B^2}{R^2T^2}p^2\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Het theoretisch normaalvolume van zuiver butaan is

$$22412 : 58.08 = 386.0$$

(waarin 22412 het Avogadro'sche getal voorstelt, en 58.08 het moleculair gewicht van butaan). De hiermede berekende constanten vertoonden groote afwijkingen van de gereduceerde toestandsvergelijking. Dit vindt een behoorlijke verklaring in de omstandigheid, dat het butaan niet geheel zuiver was. Het was daarom beter, het theoretisch normaalvolume als onbekende te beschouwen en het evenals de constanten der vergelijking uit de waarnemingen af te leiden. Daartoe dienden de wegingen bij 0° bij drie verschillende drukkingen.

In verg. (2) substitueerende resp. p_5, v_5 en p_6, v_6 en de zoo verkregen vergelijkingen op elkaar deelende, krijgen we de volgende:

$$1 - \frac{p_5 v_5}{p_6 v_6} = \frac{B}{RT}(p_6 - p_5) - \frac{B^2}{R^2T^2}(p_6 - p_5)\left\{p_6 + \left(1 - \frac{C}{B^2}\right)(p_5 + p_6)\right\}. \; (3)$$

Voor v_5 en v_6 mag in deze vergelijking het volume van 1 gram in cM^3. geschreven worden. De term, die C bevat, is van geringe beteekenis. C kan dus met voldoende nauwkeurigheid berekend worden uit de $\mathfrak{C}$, die met behulp van een aantal andere stoffen bepaald is.

Uit de verg. (3) werd berekend $B = -0.0440$.

Op dezelfde wijze werd uit de tweede en de zesde weging gevonden $B = -0.0432$. Voor B werd het gemiddelde genomen: $B = -0.0436$.

Uit verg. (2) volgt nu het theoretisch normaalvolume van het gebruikte butaan: het wordt 386.9.

Het verschil met de waarde voor zuiver butaan (386.0) geeft iets te kennen omtrent de onzuiverheid: het wijst op de aanwezigheid van een lichter bijmengsel. Het verschil is kleiner dan $0.3\,^0/_0$.

Met het aldus bepaalde normaalvolume worden nu de viriaalcoëfficienten bij de andere metingen gevonden.

t	B	B berekend.
0°	— 0.0436	— 0.0465
16.63	381	393
19.94	370	382
21.02	359	376

In de laatste kolom zijn opgenomen de waarden van B, berekend uit de gemiddelde, gereduceerde viriaalcoëfficienten $\mathfrak{B}$ voor een aantal stoffen. De overeenstemming is, in aanmerking genomen de betrekkelijke onnauwkeurigheid van de bepalingen, zeer bevredigend. Een fout b.v. in de breuk in het linkerlid van verg. (3) gaat honderdmaal vergroot over in B; een afwijking in B van 5°/₀ ontstaat uit een waarnemingsfout van $^1/_{2000}$.

Bovendien kan een volkomen overeenstemming ook reeds daarom niet te verwachten zijn, omdat de toestandsvergelijking wegens de onderlinge afwijkingen der zelfstandigheden ten opzichte van de wet der overeenstemmende toestanden een benaderd karakter draagt. Dergelijke afwijkingen worden ook bij andere stoffen gevonden.

Hiervan geeft de volgende tabel een overzicht.

Gereduceerde temp. 0.644.

gemiddelde gereduc. viriaalcoëff. $\mathfrak{B} = -1,12$.

	t	$\mathfrak{B}$
ammoniak [1])	— 12° C.	— 1.22
chloormethyl [1])	— 5	— 0.961
isopentaan [2])	23.7	— 1.02
n. butaan [3])	0.0	— 1.05 .

Onderzoek naar de onzuiverheid. Uit het gevonden, theoretische normaalvolume 386.9 wordt afgeleid een moleculair gewicht 57.93. Nemen we aan, dat het bijmengsel werkelijk aethaan is, dan is uit de moleculair-gewichten van aethaan (30,05) en butaan (58.08) de hoeveelheid aethaan gemakkelijk te berekenen. Er blijkt dan 0.5°/₀ aethaan in het butaan aanwezig te zijn.

Deze uitkomst voor den aard van de verontreiniging vindt een belangrijken steun in het kookpunt van het butaan. Het kookpunt

---

[1]) Zie hiervoor de binnenkort te Zürich verschijnende, in het Nat. Laboratorium te Leiden bewerkte, dissertatie van den Heer G. Holst, aan wien wij deze opgaven te danken hebben.

[2]) Berekend uit de opgaven van Young.

[3]) Afgeleid uit de waarde van B.

(— 1.0°)[1]) was afgeleid uit dampdrukbepalingen in de buurt van 0°:

temp.	druk (atm.)
12.0	1.6
0.00	1.049
0.00	1.046
—6.2	0.79

Door de aanwezigheid van aethaan zal het kookpunt te laag liggen. Om het waarschijnlijk aanwezige aethaan te verwijderen werd het butaan in vast koolzuur afgekoeld en vervolgens werd de boven de vloeistof aanwezige aethaan-rijke damp weggepompt.

Na deze bewerking werd de dampdrukking bij 0° opnieuw bepaald. Deze bleek toen te zijn 1,035 atm. Hieruit volgt inderdaad een stijging van het kookpunt. Het wordt nu — 0.8°.

Na een herhaling van dezelfde bewerking werd een groot gedeelte van het butaan toegelaten in den bol van de kwikpomp. De druk bij 0° boven de overgebleven vloeistof bleek nu teruggeloopen te zijn tot 1.027 atm., waarmede nog weer een geringe stijging van het kookpunt gepaard moet gaan.

Het kookpunt wordt ten slotte — 0.6°.

Een andere bevestiging voor de aanwezigheid van een bijmengsel als aethaan geeft de bepaling van de kritische temperatuur (150.8°). Worden van de verzadigde koolwaterstoffen de moleculairgewichten als abscissen en de daarbij behoorende kritische temperaturen als ordinaten uitgezet, dan blijkt de gevonden waarde voor butaan te klein te zijn.

Door de kritische temperaturen van aethaan (305.3°) pentaan (470.3°), hexaan (507.9) heptaan (539.95) en octaan (569.3) voor te stellen als een rekenkundige reeks van de 4de orde, verkrijgt men voor propaan 370.25 in plaats van 370.1 en voor butaan 424.94, of 1.04° hooger dan door ons gevonden is.

Ook deze uitkomst kan wijzen op een afwijking van de kritische temperatuur van het gebruikte butaan tengevolge van de aanwezigheid van een lichter bijmengsel.

---

[1]) Comm. 125; p. 4. In de tabel wordt abusievelijk als kookpunt vermeld — 0,1°.

Natuurkunde. — De Heer J. P. KUENEN biedt, mede namens den Heer S. W. VISSER, eene mededeeling aan: *„De Viscositeit van den Damp van Normaal Butaan."*

Bij de bepaling van de viscositeit van butaandamp werd gebruik gemaakt van de transpiratiemethode volgens RANKINE[1]), een methode, die zeer eenvoudig is, weinig damp vereischt, en waarbij de damp alleen in aanraking komt met glas en kwik.

De toestel van RANKINE bestaat uit een langgerekte, vertikaal opgestelde O-buis, die om een horizontale as kan draaien. Het eene been is capillair, het andere wijd. Door een dalenden kwikdroppel in het wijde been wordt de damp door de capillair gedreven. Is de droppel onder in de buis gekomen, dan wordt eenvoudig de toestel onderste boven gedraaid, en de opnieuw dalende droppel drijft het gas in omgekeerde richting door de capillair. De tijd, die verloopt tusschen het passeeren van twee op de valbuis aangebrachte strepen, wordt gemeten. De geheele buis is opgesteld in een glazen mantel, waarin de temperatuur constant wordt gehouden.

Om met een lange capillair te kunnen werken, zonder dat de toestel onhandig lang wordt, wordt een tweemaal omgebogen capillair gebruikt. Hierdoor wordt de capillair bijna driemaal zoo lang als de valbuis.

De toestel is van onder en van boven voorzien van zijbuisjes, met behulp waarvan reiniging en vulling plaats hebben, en die vóór de metingen worden dichtgesmolten. Aan weerszijden bevindt zich nog in de bocht een bolletje als verzamelplaats voor het kwik.

Wordt de buis alleen gebruikt voor relatieve bepalingen, dan geldt de formule

$$\eta_1 : \eta_2 = t_1 : t_2$$

waarin η_1 en η_2 de viscositeiten van twee dampen voorstellen, t_1 en t_2 hun doorstroomingstijden.

Aangebracht moet worden een correctie voor glijding.

Dan wordt

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2} \frac{1 + \frac{4G_1}{R}}{1 + \frac{4G_2}{R}} = \frac{t_1}{t_2} \left\{ 1 + \frac{4G_2}{R} \left(\frac{G_1}{E_2} - 1 \right) \right\}$$

waarin G_1 en G_2 de gemiddelde vrije weglengte der beide dampen

[1]) A. O. RANKINE, Proc. Roy. Soc. London A 83, 265, 516; 1910.

en R de straal van de capillair. Is $\frac{G_2}{R}$ bekend, dan is een ruwe benadering van $\frac{G_1}{G_2}$ voldoende.

De kinetische gastheorie geeft $\eta = {}^1/_3\, dGV$ en $p = {}^1/_3\, dV^2$, waarin d de dichtheid, V de wortel uit het gemiddelde snelheidskwadraat; p de druk. V elimineerende, vinden we $\eta = \sqrt{{}^1/_3\, pdG}$.

Dus

$$\frac{G_1}{G_3} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \sqrt{\frac{d_2 p_2}{d_1 p_1}}.$$

Kritische snelheid. Het criterium van REYNOLDS voor vloeistoffen geldt ook voor gassen [1]). Voor den gebruikten viscosimeter werd $\frac{Ddv}{\eta} = 146$ voor lucht (het mag 2000 bedragen. D was 0.0358; $d = 0.001293$; $\eta = 0.000181$; het volume 2.246 cM^3.; de tijd 57 sec.

CORRECTIE VOOR DE CAPILLARITEIT VAN DEN KWIKDROPPEL.

Tengevolge van het verschil in de kromming van het onder- en het bovenvlak van den droppel, moet een correctie in den druk worden aangebracht, die verschillend zal zijn voor verschillende gassen en voor verschil in temperatuur.

Deze correctie wordt door RANKINE bepaald door den doorstroomingstijd te meten bij eenige kwikdroppels van verschillende lengte. De betrekking tusschen de massa m en den valtijd t is voldoende voor te stellen door de vergelijking

$$m = a + \frac{b}{t}$$

waarbij a de gezochte correctie is en b een constante, die gelijk is aan het product van den gecorrigeerden druk en den tijd.

Uit eenige metingen met verschillende m zijn nu a en b te berekenen.

Om het werken met verschillende massaas, en het daarmede noodzakelijk gepaard gaande openen, sluiten en opnieuw vullen, te voorkomen, werd getracht de correctie nog op andere wijze te bepalen.

Door dezelfde hoeveelheid kwik te verdeelen in meerdere droppels, die achter elkaar naar beneden vallen, wordt de capillariteit vergroot [2]). Als de capillariteit voor iederen droppel hetzelfde is, moet de totale

---

1) RUCKES, Ann. de Phys. **25**, p. 983, 1908.

2) Door het aanbrengen van een kleine vernauwing in de wijde buis in de binnenkant van de bocht bij een van de bolletjes, is een verdeeling van de kwikkolom in meerdere droppels gemakkelijk te verkrijgen.

correctie evenredig zijn met het aantal droppels. Is het aantal droppels x, dan wordt de vergelijking van RANKINE

$$m = xa + \frac{b}{t}.$$

a en b kunnen nu berekend worden uit eenige metingen met verschillende x, als m bekend is. Zoo m onbekend is, zijn te berekenen de verhoudingen a/m en b/m. Stellen a_1 en b_1 deze verhoudingen voor, dan is de vergelijking te schrijven in den vorm

$$a_1 x + b_1 \frac{1}{t} = 1$$

b_1 is dus de tijd, voor $x = 0$, d. i. de tijd, gecorrigeerd voor den invloed van de capillariteit.

Worden x en $\frac{1}{t}$ grafisch voorgesteld, dan moet er een rechte lijn voor den dag komen.

Bij het toepassen van deze methode kwamen echter eenige onverwachte moeilijkheden aan het licht.

Vooraf werden volgens RANKINE's methode uit drie bepalingen met lucht de constanten a en b afgeleid.

RANKINE-*methode*	m	1.86	1.31	1.01	gram
	t	57.1	84.5	114.2	seconden.
	temp. 14.5°.				

Hieruit werd gevonden:

$$a = 0.160 \qquad b = 97.10.$$

Met de droppelmethode werden de bepalingen met lucht herhaald.

Droppelmethode.	m	1.09.				
Eerste reeks.	x	1	2	3	4	5
	t	102.7	119.7	143.3	174.3	216.9
	temp, 15.5°.					

Deze punten liggen niet volkomen op een rechte lijn. De afwijking is voor de eerste drie droppels zeer klein; het vierde punt ligt te hoog; het vijfde wijkt nog sterker naar boven af.

Uit de eerste twee droppels werd gevonden:

$$a = 0.135 \qquad b = 97.99.$$

Omdat deze uitkomsten, wat a betreft niet overeenkwamen, werd na afloop van de bepalingen met butaan, een nader onderzoek met lucht gedaan.

Hierbij werden drie verschillende hoeveelheden kwik gebruikt, die ieder ook in verschillend aantal droppels werden toegepast.

De uitkomsten waren de volgende:

Droppelmethode.		x	1	2	3	
Tweede reeks	m 2.11	t	49.0	54.4	62.0	temp. 19.8.
	m 1.53	t	69.1	80.1	97.9	temp. 19.5.
	m 1.06	t	103.6	129.9		temp. 19.5.

Hieruit is tevens de capillaire invloed van één, twee of drie droppels, volgens de methode van Rankine, te berekenen.

De eerste kolom geeft $a = 0.121$ $b = 97.59$ voor één droppel.
De tweede kolom $a = 0.306$ $b = 98.31$ voor twee droppels.
De derde kolom $a = 0.533$ $b = 97.97$ voor drie droppels.

De capillaire invloed per droppel wordt dus achtereenvolgens:
0.121 0.153 0.178.

De capillaire constante wordt dus schijnbaar grooter bij gebruik van meerdere droppels.

De waarde van b is constant: de afwijkingen zijn 0,4°/₀, zij blijven binnen de waarnemingsfouten.

Bij de berekening volgens de droppelmethode (combinatie van de uitkomsten in dezelfde rij) blijkt, dat het derde punt nu naar beneden afwijkt.

De eerste rij geeft uit $x=1$ en $x=2$;	$a=0.192$	$b=94.1$	voor	$m=2.11$
de tweede rij	$a=0.185$	$b=93.1$		1.53
de derde rij	$a=0.179$	$b=91.6$		1.06.

Ook de afwijking van de berekening volgens Rankine is in de andere richting.

De verschillen tusschen de constanten b zijn weer veel kleiner dan die in a.

Het afwijkende gedrag van de beide reeksen bepalingen doet vermoeden, dat de verschillen tusschen de twee methoden toevallig zijn, en toe te schrijven aan verschil in reinheid van het gebruikte kwik of aan den buiswand.

Een nader onderzoek is gewenscht, te meer omdat de droppelmethode, als deze betrouwbaar blijkt, veel voor heeft op die met verschillende massa's.

Voor hoogere temperaturen bij lucht en voor alle temperaturen bij butaan kon alleen de droppelmethode gebruikt worden. Het scheen hierbij het beste, de constanten a en b uit de eerste reeks van deze bepalingen te gebruiken, omdat bij de metingen bij 100° en met butaan steeds dezelfde hoeveelheid kwik gebruikt was.

Na de eerste reeks bepalingen werd de doorstroomingstijd bepaald voor lucht in stoom van kokend water. Om een gelijke temperatuur te verkrijgen, werd de stoom met behulp van twee kookketels aan weerskanten in den dampmantel toegelaten. Een zijbuis in het midden diende tot stoomuitlaat. Bij het omkeeren kon het gecondenseerde water tegelijkertijd door deze zijbuis afstroomen.

De constanten a en b werden volgens de droppelmethode bepaald.

Waar de uitkomsten voor lucht bij kamertemperatuur eenigszins onzeker zijn, zullen ook die voor de volgende niet volkomen zuiver te achten zijn.

Waarnemingen bij:

	100.1°		$m = 1.09$
x	1	2	3
t	121.9	139.4	161.4

De afwijking voor $x = 3$ is naar boven gericht.

Uit $x = 1$ en $x = 2$ wordt gevonden:

$$a = 0.122 \qquad b = 118.1.$$

De constanten a, 0.135 bij 15°.5 en 0.122 bij 100°, verschillen dus weinig, vergeleken met de uitkomsten bij de bepalingen met ander kwik.

We vinden nu:

$$\frac{\eta_{100.1}}{\eta_{15.5}} = \frac{118.1}{97.99} = 1.205.$$

Gecorrigeerd voor glijding 1.205.

Breitenbach[1]) vermeldt $\eta_{15} = 0.0001807$, Rankine[2]) $\eta_{15.5} = 0.0001803$; Markowski[3]) $\eta_{99.6} = 0.0002212$; Schierloch[4]) $\eta_{99.9} = 0.0002218$.

Hieruit (zij zijn gekozen uit vrij uiteenloopende waarden) volgt:

$$\frac{\eta_{100}}{\eta_{15.5}} = 1.228.$$

Bepaling van de Viscositeit van Butaandamp.

Vulling. De viscosimeter werd verbonden aan het butaanreservoir, leeggepompt, en een paar maal met damp doorgespoeld.

Ten slotte werd de buis gevuld met damp, terwijl het reservoir

---

1) Ann. Phys. 5, 166; 1901.

2) A. O. Rankine l. c.

3) H. Markowski, Ann. Phys. (4) 14; 1904.

4) J. F. Schierloch, Diss. Halle 1908.

afgekoeld was tot — 8° C. De damp is dan bij kamertemperatuur zoo ver van den verzadigden toestand verwijderd, dat onregelmatigheden ten gevolge van mogelijke condensatie in de capillair niet zullen optreden.

In de uitkomsten kan ook weer een kleine onnauwkeurigheid schuilen tengevolge van de onzekerheid van de toegepaste droppelmethode.

$m = 1.09$ gram.

x	1	2	3	4
t	46.6	52.5	59.3	68.9
temp.	14.7.			

De afwijkingen naar boven zijn veel kleiner, dan alle andere bepalingen.

Afgeleid wordt:

$a = 0.11$ $b = 45.69$.

In stoom

$m = 1.09$

x	1	2	3	4
t	60.4	67.7	76.5	86.5.

De afwijkingen zijn naar boven gericht en grooter dan bij de vorige bepaling.

$a = 0.11$. $b = 59.40$.

Herhaling bij kamertemperatuur.

$m = 1.09$

x	1	2	3	5
t	47.0	53.4	60.8	68.3
temp.	16.0.			

De afwijkingen zijn grooter geworden, en komen overeen met die bij de overige bepalingen.

$a = 0.12$. $b = 45.74$.

Het verschil in de twee bepalingen bij kamertemperatuur, wijst ook op een toevallige verandering van de capillariteit, misschien tengevolge van het op den duur ontstaan of verdwijnen van een damplaagje op den buiswand.

De relatieve viscositeit volgt nu uit de vergelijking

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2}\left\{1 + \frac{4G_2}{R}\left(\frac{G_1}{G_2} - 1\right)\right\},$$

waarin de indices 1 en 2 betrekking hebben resp. op butaan en lucht van 15.5°, terwijl

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \sqrt{\frac{p_2 d_2}{p_1 d_1}} \quad \text{en} \quad \frac{4 G_2}{R} = \frac{0\ 00001}{0.02} = 0\ 0005.$$

Uit deze vergelijkingen volgt voor de viscositeit van butaandamp ten opzichte van die van lucht van 15.5°

Bij 14.7°	$\frac{\eta_1}{\eta_2} = 0.4661.$
Bij 16.0°	0.4666.
Bij 100°	0.6059.

Voor de viscositeit van lucht bij 15.5° geeft RANKINE 0.0001803. Dan vinden we voor de viscositeit van normaal butaan

temp.	14.7	η 0.00008404
	16 0	0.00008413
	100.0	0.0001092

Van de overige verzadigde koolwaterstoffen vinden wij alleen vermeld

methaan temp.	0°	0.0001040	GRAHAM [1])
	20°	1201	
isopentaan	100°	0.00008851	RAPPENECKER [2])
	212°.5	0.0001164	

De formule van SUTHERLAND geeft het verband aan tusschen de temperatuur en de viscositeit van den damp. Zij luidt:

$$\eta_1 = \eta_0 \frac{T_0 + C}{T_0^{3/2}} \frac{T_1^{3/2}}{T_1 + C}.$$

Voor de constante C leidt RAPPENECKER uit zijn uitkomsten af voor isopentaan 500; voor normaal butaan berekenen wij uit onze gegevens $C = 349$. De opgaven van GRAHAM leveren een negatieve C. Met isopentaan van 100.0° C. stemt overeen normaal butaan van 70.0° (gereduceerde temperatuur $t = 0.809$). Uit de formule van SUTHERLAND volgt voor de viscositeit van butaan bij deze temperatuur 0.0001005.

Om deze beide uitkomsten voor $t = 0.809$ met elkander te kunnen vergelijken hebben wij de constante $\eta^{-1} M^{1/2} T_k^{-1/6} p_k^{2/3}$, die door KAMERLINGH ONNES voor vloeistoffen is afgeleid [3]), voor de dampen

[1]) GRAHAM, Phil. Trans. Lond III, p. 573; 1864.
[2]) RAPPENECKER, Zs. Ph. Ch. 72, 695; 1910.
[3]) Leiden Comm. Suppl. N⁰. 23, p. 85.

bepaald. Ter vergelijking dienen de waarden berekend voor chloormethyl, benzol en stikstofoxydule, waarvoor de gegevens geput zijn uit Landolt (4[de] druk).

$\iota = 0{,}809$	C	$\eta \times 10^7$	T	M	T_k	p_k	$M^{1/2} T_k^{-1/6} p_k^{2/3}$	$\eta^{-1} M^{1/2} T_k^{-1/6} p_k^{2/3}$
n. butaan	349	1005	343.1°	58.08	423.9	37·5	31.15	310×10^3
isopentaan	500	885.1	373.1°	72.10	460.9	32.9	31.37	354×10^3
chloormethyl	454	1082	366.6°	50,48	416.1	66.0	42.47	393×10^3
benzol	700	1249	455.0°	78.06	562.4	47.9	40.25	323×10^3
stikstofoxydule	313	1342	249.6°	44.02	308.5	75.0	45.38	388×10^3

De overeenstemming is minder goed dan bij de vloeistoffen, wat de koolwaterstoffen betreft. Overigens loopen de verschillen niet verder uiteen, dan in de uitkomsten voor vloeistoffen, die ter vergelijking hieronder volgen. Hiervoor zijn gebruikt voor butaan onze eigen bepalingen [1]), voor verzadigde koolwaterstoffen, de opgave van Thorpe en Rodger [2]); voor de overige stoffen de berekeningen van M. de Haas [2]).

		$\eta \times 10^5$	$\eta^{-1} M^{1/2} T_k^{-1/6} p_k^{2/3}$
$\iota = 0.60$	n. butaan	250	12460
„	n. pentaan	270	11600
„	n. hexaan	287	10950
„	n. heptaan	301	10470
„	n. octaan	322	9747
„	isopentaan	263	11940
$\iota = 0.58$	benzol	420	9700
„	toluol	334	11720
„	chloormethyl	288	14790
„	butyljodide	533	11250
„	aethylaether	286	11720

[1]) Leiden, Comm. 136.

[2]) Thorpe and Rodger, Phil. Trans, 185A; 440; 1894.

[3]) Leiden Comm. 12, p. 12; 1894.

Sterrenkunde. — De Heer DE SITTER biedt een mededeeling aan: *„Over canonieke elementen.”*

In de ontwikkelingen der planetentheorie zijn elk der drie anomaliën als onafhankelijk veranderlijke gebruikt geworden: de middelbare door LAGRANGE, de excentrische door HANSEN en de ware door GYLDÉN. De stelsels van canonieke elementen die tot nu toe in gebruik geweest zijn, zijn echter alle meer of minder belangrijke modificaties van het door DELAUNAY in zijn maanstheorie ingevoerde systeem, waarin de *middelbare* anomalie optreedt.

Kort geleden heeft nu LEVI-CIVITA een nieuw stel elementen voorgesteld [1]), waarin de middelbare anomalie is vervangen door de *excentrische*. Ongeveer tegelijkertijd [2]) heeft HILL de aandacht gevestigd op nog een ander systeem canonieke variabels, waarin de *ware* anomalie optreedt. De weg waarlangs HILL tot dit systeem komt is echter zeer verschillend van die waardoor de stelsels van DELAUNAY en LEVI-CIVITA afgeleid worden. In het volgende zal aangetoond worden hoe deze drie, en andere, systemen uit hetzelfde grondprincipe kunnen worden verkregen.

Laat x_i de coördinaten en $y_i = m\dfrac{dx_i}{dt}$ de hoeveelheden van beweging van een lichaam P zijn ($i = 1, 2, 3$). De bewegingsvergelijkingen zijn dan

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial y_i} \quad , \quad \frac{dy_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x_i}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waar

$$H = T - K,$$

terwijl T de levende kracht en K de krachtfunctie voorstellen. In het planeten-probleem heeft men

$$K = \frac{k}{r} + S,$$

waar S de storingsfunctie is. Volgens een door JACOBI ontdekt theorema kan elk stel nieuwe geconjugeerde canonieke variabels p_i, q_i worden afgeleid uit eene willekeurige functie $\Phi(x_i, q_i)$ van x_i en q_i, door te stellen

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} = y_i \quad , \quad \frac{\partial \Phi}{\partial q_i} = p_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

---

[1]) T. LEVI-CIVITA. Nuovo sistema canonico di elementi ellittici. Annali di Matematica, Ser. III, Tom. XX, p. 153 (Aprile 1913).

[2]) G. W. HILL. Motion of a system of material points under the action of gravitation. Astronomical Journal, Vol. XXVII, Nr. 646—647, p. 171 (1913 April 28).

Als men met behulp van (2) x_i en y_i in H vervangt door p_i en q_i, voldoen de nieuwe variabels aan de vergelijkingen

$$\frac{dp_i}{dt}=\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad , \quad \frac{dq_i}{dt}=-\frac{\partial H}{\partial p_i} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (3)$$

Bij de integratie der bewegingsvergelijkingen volgens de methode van JACOBI, die geleid heeft tot het invoeren der elementen van DELAUNAY, wordt voor Φ genomen een integraal van de partieele differentiaalvergelijking, die JACOBI's naam draagt, en die wordt verkregen als men in $H(x_i, y_i)$ de y_i vervangt door $\frac{\partial \Phi}{\partial x_i}$. De vergelijking van JACOBI is dan

$$H\left(x_i, \frac{\partial \Phi}{\partial x_i}\right)=h.$$

De constante h is de totale energie van de beweging.

Neemt men $S=0$, en voert men in plaats van x_i, y_i pooleoördinaten r, s, w en hunne geconjugeerden $r'=m\frac{dr}{dt}$, $s'=mr^2\frac{ds}{dt}$, $w'=mr^2\cos^2 s\,\frac{dw}{dt}$ in, dan wordt de energie:

$$H_0=\frac{1}{2m}\left(r'^2+\frac{s'^2}{r^2}+\frac{w'^2}{r^2\cos^2 s}\right)-\frac{k}{r}=h \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (4)$$

Een integraal van de vergelijking van JACOBI is dan:

$$\Phi_0=\Theta w+\int_0^s\sqrt{G^2-\frac{\Theta^2}{\cos^2 s}}\,ds+\int_{r_0}^r\sqrt{2hm+\frac{2km}{r}-\frac{G^2}{r^2}}\,dr,$$

waar G en Θ integratie-constanten zijn. JACOBI neemt nu $\Phi=\Phi_0$ en als variabels q_i kiest hij Θ, G en h. Om een algemeener uitgangspunt te verkrijgen neem ik

$$\Phi=\Theta w+\int_0^s Q\,ds+\int_{r_0}^r R\,dr, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (5)$$

waar

$$\left.\begin{aligned} Q^2&=G^2-\frac{\Theta^2}{\cos^2 s},\\ R^2&=m\left(-\alpha^2+\frac{2\beta^2}{r}-\frac{\gamma^2}{r^2}\right)\end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (6)$$

Men heeft derhalve:

$$r'=\frac{\partial \Phi}{\partial r}=R \quad , \quad s'=\frac{\partial \Phi}{\partial s}=Q, \quad , \quad w'=\frac{\partial \Phi}{\partial w}=\Theta,$$

waarmede men vindt:

$$H = -\frac{\alpha^2}{2} + \frac{\beta^2 - k}{r} + \left(\frac{G^2}{m} - \gamma^2\right)\frac{1}{2\,r^2} - S \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Ik kies nu voor twee der variabels q_i: Θ en G, voor de derde één der parameters α, β of γ, of een functie van een der parameters. In alle gevallen heeft men:

$$\vartheta = \frac{\partial \Phi}{\partial \Theta} = w - \int_0^s \frac{\partial Q}{\partial \Theta} ds \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Voert men nu den hulphoek ζ' in door de definitie

$$\zeta' = w - \vartheta = \int_0^s \frac{\partial Q}{\partial \Theta} ds,$$

en construeert men den rechthoekigen boldriehoek, die ζ' en s tot rechthoekszijden heeft, dan blijkt gemakkelijk dat in dezen driehoek inderdaad $\frac{d\zeta'}{ds} = \frac{\partial Q}{\partial \Theta}$ wordt, wanneer men stelt

$$\Theta = G \cos i,$$

waar i de hoek is tegenover de zijde s. Hieruit volgt dat i en ϑ de helling en knoop zijn van het osculeerende baanvlak, d.i. het vlak dat gelegd kan worden door den oorsprong der coördinaatassen en de snelheid van het lichaam P. Voert men dan het argument van de breedte ζ in, d.i. de hoek tusschen de knoopenlijn en den voerstraal, dus de hypothenusa van den juist genoemden driehoek, dan vindt men gemakkelijk $\zeta' \cos i + \int_0^s \frac{Q}{G} ds = \zeta$, en dus

$$\Phi = \Theta\vartheta + G\zeta + \int_{r_0}^r R\, dr \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Ik noem nu $a(1-e)$ en $a(1+e)$ die waarden van r, waarvoor R nul wordt. Men heeft derhalve

$$a = \frac{\beta^2}{\alpha^2} \quad , \quad a^2(1-e^2) = \frac{\gamma^2}{\alpha^2}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

$$R^2 = \alpha^2 m \left[-1 + \frac{2a}{r} - \frac{a^2(1-e^2)}{r^2}\right].$$

Verder vervang ik den parameter γ door δ, door de vergelijking:

$$\gamma = \frac{G}{\sqrt{m}} + \delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Men heeft dan

$$g = \frac{\partial \Phi}{\partial G} = \zeta + \frac{1}{\sqrt{m}} \int_{r_0}^{r} \frac{\partial R}{\partial \gamma}\, dr, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Stelt men nu

$$f = \zeta - g = - \frac{1}{\sqrt{m}} \int_{r_0}^{r} \frac{\partial R}{\partial \gamma}\, dr,$$

dan blijkt uit (12) en (10)

$$\frac{dr}{df} = \frac{r^2 R}{\gamma \sqrt{m}} = \sqrt{- \frac{r^4}{a^2 (1-e^2)} + \frac{r^3}{a\,(1-e^2)} - r^2} \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Dit is de differentiaal-vergelijking van een ellips. Wordt de integratie-constante zoodanig gekozen dat $r_0 = a\,(1 - e)$, dan is f de ware anomalie. Men heeft dan

$$r = \frac{a\,(1-e^2)}{1 + e \cos f} \quad , \quad R = a \sqrt{m}\, \frac{e \sin f}{\sqrt{1-e^2}} \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

In deze ellips kunnen wij nu meetkundig de excentrische anomalie E en de middelbare anomalie M definieeren. Men heeft dus:

$$r = a\,(1 - e \cos \mathrm{E}) \quad , \quad R = a \sqrt{m}\, \frac{ae \sin \mathrm{E}}{r},$$

$$d\mathrm{E} = \frac{a}{2\beta \sqrt{m}} \frac{\partial R}{\partial \beta}\, dr\,; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

$$\mathrm{M} = \mathrm{E} - e \sin \mathrm{E} \quad , \quad d\mathrm{M} = - \frac{a^2}{\beta^2 \sqrt{m}} \frac{\partial R}{\partial a}\, dr \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

In al deze formules zijn a en e op te vatten als verkorte schrijfwijzen voor zekere functies der parameters α, β, γ, gedefinieerd door (10).

Tot zoover is alles onafhankelijk van de keuze van het derde paar geconjugeerde variabels. Thans moeten wij de parameters α, β, δ, die tot nu toe geheel willekeurig waren, nader bepalen. Ik onderscheid nu drie gevallen. In ieder geval zijn twee dezer parameters absolute constanten, terwijl de derde variabel gedacht wordt, en een functie er van als derde element q_3 wordt genomen.

Geval I. $\beta = \beta_0 = const.$, $\delta = \delta_0 = const.$

Het derde lineaire element, dat functie van α is, noem ik L. Derhalve

$$l = \frac{\partial \Phi}{\partial L} = \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dL} = \frac{d\alpha}{dL} \int \frac{\partial R}{\partial \alpha}\, dr = - \frac{\beta_0^2 \sqrt{m}}{a^2} \frac{d\alpha}{dL} \int d\mathrm{M}.$$

Wenscht men derhalve dat

$$l = \text{M} = \textit{middelbare anomalie}$$

zal zijn, dan moet

$$\frac{dL}{d\alpha} = -\frac{\beta_0^2 \sqrt{m}}{\alpha^2},$$

waaruit men vindt

$$L = \frac{\beta_0^2 \sqrt{m}}{\alpha} = \beta_0 \sqrt{m} \, . \, \sqrt{a} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Daar β_0 en m onveranderlijk zijn, is de halve groote as a variabel. Men vindt onmiddellijk uit (10)

$$L \sqrt{1-e^2} = G + \delta_0 \sqrt{m} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Geval II. $\alpha = \alpha_0 = const.,\quad \delta = \delta_0 = const.$

Het derde lineaire element, dat U moge heeten, is functie van β. Men heeft

$$u = \frac{\partial \Phi}{\partial U} = \frac{d\beta}{dU} \int \frac{\partial R}{\partial \beta} dr = \frac{2\beta \sqrt{m}}{\alpha_0} \frac{d\beta}{dU} \int d\text{E}.$$

Derhalve om te krijgen

$$u = \text{E} = \textit{excentrische anomalie},$$

moet

$$\frac{dU}{d\beta} = \frac{2\beta \sqrt{m}}{\alpha_0},$$

derhalve

$$U = \frac{\beta^2 \sqrt{m}}{\alpha_0} = \alpha_0 \sqrt{m} \, . \, a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Daar α_0 en $\sqrt{m}$ constant zijn, is a variabel. Men vindt

$$U \sqrt{1-e^2} = G + \delta_0 \sqrt{m} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Geval III. $\alpha = \alpha_0 \; const.,\quad \beta = \beta_0 \; const.$

Het derde lineaire element V is thans functie van δ. Men vindt

$$v = \frac{\partial \Phi}{\partial V} = \frac{d\delta}{dV} \frac{\partial \Phi}{\partial \delta} = \frac{d\delta}{dV} \int \frac{\partial R}{\partial \gamma} dr = -\sqrt{m} \frac{d\delta}{dV} \int df.$$

Derhalve opdat

$$v = f = \textit{ware anomalie}$$

zij, moet

$$\frac{dV}{d\delta} = -\sqrt{m},$$

waaruit

$$V = V_0 - \delta \sqrt{m}.$$

Men kan nu een variabel ν invoeren door

$$\sigma\sqrt{m} = \frac{\beta_0^2}{\alpha_0}(\sqrt{m} - v).$$

Stelt men dan nog

$$V_0 = \frac{\beta_0^2\sqrt{m}}{\alpha_0} = \beta_0\sqrt{m}\,.\,\sqrt{a} = \alpha_0\sqrt{m}\,.\,a, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

dan is

$$V = \frac{\beta_0^2 v}{\alpha_0} = \beta_0 v\sqrt{a} = \alpha_0 v a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Daar α_0 en β_0 constant zijn, is volgens (10) ook a constant, terwijl v variabel is. Men vindt thans

$$V_0\sqrt{1-e^2} = G + \sigma\sqrt{m} = G + V_0 - V. \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

De energie-functie H wordt in de drie gevallen:

$$\left.\begin{aligned}
I. \quad & H = -\frac{\beta_0^4 m}{2L^2} + \frac{\beta_0^2 - k}{r} - \sigma_0\left(\frac{2G}{\sqrt{m}} + \sigma_0\right)\frac{1}{2r^2} - S. \\
II. \quad & H = -\frac{\alpha_0^2}{2} + \left(\frac{\alpha_0}{\sqrt{m}}U - k\right)\frac{1}{r} - \sigma_0\left(\frac{2G}{\sqrt{m}} + \sigma_0\right)\frac{1}{2r^2} - S. \\
III. \quad & H = -\frac{\alpha_0^2}{2} + \frac{\beta_0^2 - k}{r} + \frac{(V - V_0)(2G + V_0 - V)}{m}\cdot\frac{1}{2r^2} - S.
\end{aligned}\right\} \quad (24)$$

Hierin moet r overal in de elementen uitgedrukt gedacht worden.

In de gevallen I en II is het aanbevelenswaardig $\sigma_0 = 0$ te nemen, en is dit, zoover mij bekend is, ook altijd gedaan. In de gevallen II en III is de waarde van α_0 natuurlijk geheel onverschillig: de eerste term van H kan weggelaten worden. Wat de waarde van β_0 betreft, in de klassieke mechanica der hemellichamen (geval I) is het gewoonte te nemen $\beta_0 = \sqrt{k}$. Dit is echter in het geheel niet noodzakelijk, en de term $\frac{\beta_0^2 - k}{r}$ kan door een geschikte keuze van β_0 gebruikt worden om een term van S op te heffen. Dit wordt dan ook door Hill aanbevolen in de reeds geciteerde verhandeling. Bij oppervlakkige lezing kan men licht den indruk krijgen, hoewel Hill dit zeker niet bedoeld heeft, dat de mogelijkheid van deze kunstgreep een der voordeelen zou zijn van het elemententelsel III. Zij kan evenwel, zooals uit het bovenstaande duidelijk is, evengoed bij de gewone elementen (I) toegepast worden.

Door elk der drie stellen variabels

$$\left\{\begin{matrix} L, & G, & \Theta \\ l, & g, & \vartheta \end{matrix}\right\}, \quad \left\{\begin{matrix} U, & G, & \Theta \\ u, & g, & \vartheta \end{matrix}\right\}, \quad \left\{\begin{matrix} V, & G, & \Theta \\ v, & g, & \vartheta \end{matrix}\right\}$$

wordt de beweging van het lichaam P beschreven als eene Kepler-

sche beweging in eene ellips met veranderlijke elementen. In de gevallen I en II heeft de veranderlijke ellips een punt en de richting en grootte der snelheid in dat punt met de werkelijke baan gemeen, en kan dus aanspraak maken op den naam van osculeerende ellips. De definitie van deze osculeerende ellips is echter in beide gevallen verschillend. In ieder punt van de baan bestaat er een enkelvoudige oneindigheid van ellipsen, met gegeven focus, die met de baan dat punt en de raaklijn in dat punt gemeen hebben. Uit deze schaar kiezen wij in geval I die ellips, die zou beschreven worden door een lichaam met de massa m onder de werking van eene centrale kracht $\frac{\beta_0^2}{r^2}$ gericht naar het gemeenschappelijke brandpunt, wanneer dit lichaam het gegeven punt met de gegeven snelheid verlaat. De krachts-constante β_0^2 is hierbij altijd en overal dezelfde. De elementen die men dan krijgt zijn die van DELAUNAY. LEVI-CIVITA geeft ze den naam van *isodynamische* elementen.

In het geval II kiest men die ellips waarin de energie van eene KEPLER'sche beweging van een lichaam met de massa m, met de gegeven snelheid van het gegeven punt uitgaande, een voorgeschreven vaste waarde $-\frac{1}{2}\alpha_0^2$ heeft. Men vindt zoo de elementen van LEVI-CIVITA, waaraan hij den naam heeft gegeven van *isoenergetische* elementen.

In het derde geval eindelijk heeft de ellips een voorgeschreven halve groote as: $a = \frac{\beta_0^2}{\alpha_0^2}$. Er is geen osculatie, daar de ellips met de ware baan alleen een punt en niet de raaklijn in dat punt gemeen heeft. [1]) Wenschte men deze elementen een naam te geven analoog aan die, welke door LEVI-CIVITA aan de beide andere systemen is toegekend, zoo zou men ze *isoprotometrische* elementen kunnen noemen, daar de grootheid a, die door GYLDEN protometer wordt genoemd, constant blijft.

Om op een gegeven punt van de ware baan, dus voor gegeven r, s, w, $\frac{dr}{dt}$, $\frac{ds}{dt}$, $\frac{dw}{dt}$, de elementen te bepalen gaat men aldus te werk. Meetkundig worden eerst ϑ en i, de helling en knoop van het vlak door den oorsprong en de snelheid, bepaald, en met behulp hiervan ζ en $\frac{d\zeta}{dt}$. Men heeft dan

$$G = mr^2 \frac{d\zeta}{dt} \qquad \Theta = G \cos i.$$

Voor de bepaling van het derde lineaire element heeft men de

---

[1]) HILL zegt, l. c. pag. 176, dat de ellips met de ware baan de raaklijn gemeen heeft. Dit is echter een vergissing.

levende kracht noodig:

$$2T = m\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + mr^2\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)^2$$

Men heeft dan voor de drie gevallen (in I en II wordt $\sigma_0 = 0$ verondersteld):

$$\left.\begin{array}{ll} I. & 2T = \dfrac{2\beta_0^2}{r} - \dfrac{m\beta_0^4}{L^2} \\ II. & 2T = \dfrac{2a_0 U}{r\sqrt{m}} - a_0^2 \\ III. & 2T = \beta_0^2\left(\dfrac{2}{r} - \dfrac{1}{a}\right) + \dfrac{(V - V_0)(2G + V_0 - V)}{mr^2} \end{array}\right\} \quad . \quad (25)$$

Zijn uit deze formules L, U, V bepaald, dan vindt men hieruit a en e volgens (17), (18), (19), (20), (21), (23) en dan uit r de ware, excentrische of middelbare anomalie volgens de gewone elliptische formules. Ten slotte heeft men:

$$g = \zeta - v.$$

De differentiaalvergelijkingen voor de verschillende elementen zijn als volgt. Ik veronderstel in geval I en II $\sigma_0 = 0$, dus $\gamma = \dfrac{G}{\sqrt{m}}$, en in geval I en III stel ik

$$S' = S + \frac{k - \beta_0^2}{r}.$$

I.

$$\left.\begin{array}{ll} \dfrac{dl}{dt} = \dfrac{\beta_0^4 m}{L^3} - \dfrac{\partial S'}{\partial L} & \dfrac{dL}{dt} = \dfrac{\partial S'}{\partial l} \\ \dfrac{dg}{dt} = -\dfrac{\partial S'}{\partial G} & \dfrac{dG}{dt} = \dfrac{\partial S'}{\partial g} \\ \dfrac{d\vartheta}{dt} = -\dfrac{\partial S'}{\partial \Theta} & \dfrac{d\Theta}{dt} = \dfrac{\partial S'}{\partial \vartheta} \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

II. Stel

$$U = \frac{k\sqrt{m}}{a_0} + \Delta U$$

$$r = \frac{U}{a_0\sqrt{m}}(1 - e\cos u) \qquad \sqrt{1 - e^2} = \frac{G}{U}$$

$$\left.\begin{array}{ll} \dfrac{du}{dt} = \dfrac{k}{Ur} + \dfrac{\Delta U}{mr^2}\dfrac{(1-e^2)}{e}\cos u - \dfrac{\partial S}{\partial U} & \dfrac{dU}{dt} = -\dfrac{\Delta U}{mr^2} e\, U \sin u + \dfrac{\partial S}{\partial u} \\ \dfrac{dg}{dt} = -\dfrac{\Delta U}{mr^2}\dfrac{\sqrt{1-e^2}}{e}\cos u - \dfrac{\partial S}{\partial G} & \dfrac{dG}{dt} = \dfrac{\partial S}{\partial g} \\ \dfrac{d\vartheta}{dt} = -\dfrac{\partial S}{\partial \Theta} & \dfrac{d\Theta}{dt} = \dfrac{\partial S}{\partial \vartheta} \end{array}\right\} \quad (27)$$

Als men begint met voor $t = 0$ te nemen $\Delta U = 0$, dan is, voor $S = 0$, de beweging eene KEPLER'sche: U, G, Θ, g en ϑ zijn constant. In het algemeene geval is ΔU van dezelfde orde als S, d. i. van de orde van de storende massa's.

III. Stel
$$V = V_0 + \Delta V$$

$$r = \frac{a(1-e^2)}{1+e\cos v} \qquad \sqrt{1-e^2} = \frac{G-\Delta V}{V_0}$$

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{dv}{dt} = \frac{G-\Delta V}{mr^2} - \frac{\Delta V(2G-\Delta V)}{mr^3}\cdot\frac{\sqrt{1-e^2}}{eV_0}\cdot\frac{\partial r}{\partial e} - \frac{\partial S'}{\partial V} \\
&\qquad\qquad\frac{dV}{dt} = -\frac{\Delta V(2G-\Delta V)}{mr}\cdot\frac{e\sin v}{a(1-e^2)} + \frac{\partial S'}{\partial v} \\
&\frac{dg}{dt} = \frac{\Delta V}{mr^2} + \frac{\Delta V(2G-\Delta V)}{mr^3}\cdot\frac{\sqrt{1-e^2}}{eV_0}\cdot\frac{\partial r}{\partial e} - \frac{\partial S'}{\partial G} \qquad \frac{dG}{dt} = \frac{\partial S'}{\partial g} \\
&\frac{d\vartheta}{dt} = -\frac{\partial S'}{\partial \Theta} \qquad\qquad \frac{d\Theta}{dt} = \frac{\partial S'}{\partial \vartheta}
\end{aligned}\right\} \quad (28)$$

ΔV is weder van de orde der storende massa's, voor $S' = 0$ zijn V, G, Θ, g, ϑ constant en de beweging volgt de wetten van KEPLER.

In alle drie gevallen is de keuze der oorspronkelijke variabels x_i, y_i natuurlijk geheel vrij. Deze keuze bepaalt alleen den vorm van de storingsfunctie S, die geenerlei rol speelt bij de definitie der elementen. Wij kunnen gewone relatieve coördinaten gebruiken (met S verschillend voor elke planeet), of canonieke relatieve coördinaten invoeren, hetzij volgens de methode van JACOBI-RADAU („élimination des noeuds"), hetzij door POINCARÉ's „transformation α" (Acta Mathematica, Vol. XXI. p. 86). LEVI-CIVITA kiest deze laatste methode, doch het spreekt vanzelf dat zijne isoenergetische elementen evengoed voor elk ander systeem van relatieve coördinaten en hoeveelheden van beweging kunnen gebruikt worden.

Het is nauwelijks noodig op te merken dat natuurlijk op de elementen II en III dezelfde transformaties kunnen toegepast worden als op de gewone elementen van DELAUNAY. Zoo heeft men b.v. de drie analoge transformaties:

$$I. \quad \begin{matrix} \Lambda = L & \Pi = L - G & \Psi = G - \Theta \\ \lambda = l + g + \vartheta & \pi = -g - \vartheta & \psi = -\vartheta \end{matrix}$$

$$\text{(waar dus } \Pi = L(1-\sqrt{1-e^2}) \quad , \quad \Psi = 2G\sin^2 \tfrac{1}{2} i)$$

$$II \quad \begin{matrix} H = U & \Pi = U - G & \Psi = G - \Theta \\ \eta = u + g + \vartheta & \pi = -g - \vartheta & \psi = -\vartheta \end{matrix}$$

$$(\Pi = U(1-\sqrt{1-e^2}) \quad , \quad \Psi = 2G\sin^2 \tfrac{1}{2} i)$$

$$III. \quad \begin{matrix} W = V & \Pi = V - G & \Psi = G - \Theta \\ w = v + g + \theta & \pi = -g - \vartheta & \psi = -\vartheta \end{matrix}$$

$$(\Pi = V_0 (1 - \sqrt{1-e^2}) \quad , \quad \Psi = 2G \sin^2 \tfrac{1}{2} i),$$

waaruit weer de elementen van Poincaré-Harzer kunnen afgeleid worden:

$$h = \sqrt{2\Pi} \cos \pi \qquad p = \sqrt{2\Psi} \cos \psi$$

$$k = \sqrt{2\Pi} \sin \pi \qquad q = \sqrt{2\Psi} \sin \psi.$$

Wanneer men in geval III de transformatie toepast:

$$\left. \begin{matrix} F = V - G & Z = G \\ f = v & \zeta = v + g \end{matrix} \right\}$$

dan vindt men de door Hill gebruikte elementen. Immers men heeft $F = m \,.\, \eta$, $Z = m \,.\, \upsilon$, $\zeta = u$ (waar η, υ en u de door Hill zoo genoemde grootheden voorstellen), terwijl de letter f door Hill in dezelfde beteekenis als hier wordt gebruikt.

Deze elementen kan men ook direct uit de functie Φ afleiden. De conditie (11) moet dan vervallen: G wordt verondersteld niet in R voor te komen. Ik schrijf nu in (9) Z voor G, en vindt dan dadelijk

$$\frac{\partial \Phi}{\partial Z} = \zeta.$$

Het element F moet nu functie zijn van γ, ik heb dus

$$f = \frac{\partial \Phi}{\partial F} = \frac{d\gamma}{dF} \int \frac{\partial R}{\partial \gamma} dr = -\sqrt{m} \frac{d\gamma}{dF} \int df.$$

Derhalve moet nu

$$\frac{dF}{d\gamma} = -\sqrt{m},$$

waaruit

$$F = const. - \gamma \sqrt{m} = V_0 - \gamma \sqrt{m}.$$

Daar nu, volgens (10), $\gamma = \frac{\beta_0^{\ 2}}{\alpha_0} \sqrt{1-e^2}$, vindt men met de waarde (21) van V_0

$$F = \frac{\beta_0^{\ 2} \sqrt{m}}{\alpha_0} (1 - \sqrt{1-e^2}).$$

Bij de elementen I zal men de klassieke ontwikkelingen der storingsfunctie naar middelbare anomalieën gebruiken. De ontwikkeling van S naar excentrische anomalieën, die voor de elementen II vereischt wordt, is door Newcomb gegeven in Deel III der Astron. Papers of the Am. Ephemeris. Bij de elementen III heeft men eene

ontwikkeling naar ware anomalieën noodig, waarvoor HILL in de reeds meermalen geciteerde verhandeling de grondslagen heeft aangegeven.

Natuurlijk kunnen op dergelijke wijze nog andere elementenstelsels worden afgeleid. Een stelsel, waarbij even als bij III de halve groote as constant is, maar waarbij wel osculatie optreedt, krijgt men aldus. Neem dezelfde functie Φ als vroeger (5) en (9), stel nu echter

$$R^2 = \varkappa^2 \left(- a^2 + \frac{2\beta^2}{r} - \frac{\gamma^2}{r^2} \right).$$

Men heeft nu dus in R vier parameters. In de gevallen I, II en III is de vierde parameter constant: $\varkappa = \sqrt{m}$.

De vergelijking (11) wordt nu

$$\gamma = \frac{G}{\varkappa} + \delta. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

Men heeft nu, daar ten slotte $\delta = 0$ genomen wordt:

$$\frac{\partial R}{\partial \varkappa} = \frac{R}{\varkappa} - \frac{G}{\varkappa^2}\frac{\partial R}{\partial \gamma} = \frac{1}{\varkappa}\left(R - \gamma \frac{\partial R}{\partial \gamma}\right) = \frac{1}{\varkappa}\left(a \frac{\partial R}{\partial a} + \beta \frac{\partial R}{\partial \beta}\right).$$

Met behulp der formules (10) en (14) tot (16) vindt men gemakkelijk

$$\frac{\partial R}{\partial \varkappa} dr = \frac{\beta^2}{a}(2d\text{E} - d\text{M}) = \frac{\beta^2}{a} d\mu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

De hoek μ, die hier ingevoerd is heeft de volgende beteekenis. Denkt men zich pool-coördinaten ϱ en φ van uit het tweede focus als oorsprong, dan staat μ tot φ in dezelfde betrekking als de middelbare anomalie M tot de ware f. Derhalve, evenals

$$r^2\, df = a^2 \sqrt{1 - e^2}\, d\text{M},$$

zoo is ook

$$\varrho^2\, d\varphi = a^2 \sqrt{1 - e^2}\, d\mu.$$

Men heeft de formules

$$\mu = \text{E} + e \sin \text{E}$$

$$\varrho \cos \varphi = a(\cos \text{E} + e) \qquad \varrho = a(1 + e \cos \text{E}) \quad . \quad (31)$$

$$\varrho \sin \varphi = a \sqrt{1 - e^2} \sin \text{E} \qquad \varrho = \frac{a(1 - e^2)}{1 - e \cos \varphi}.$$

De hoek μ is everedig met de „actie", wanneer men als massa $\varkappa^2$ neemt en dus als hoeveelheden van beweging $y_i = \varkappa^2 \dfrac{dx_i}{dt}$. Immers men vindt dan

$$\int 2T d\text{M} = a^2 \mu$$

Ik neem nu de vierde parameter $\varkappa$ als variabel.

Geval IV. $\alpha = \alpha_0 = const.$, $\beta = \beta_0 = const.$, $\delta = \delta_0 = 0$.

Het derde lineaire element is functie van $\varkappa$, en moge M heeten. Ik heb dus

$$\mu = \frac{\partial \Phi}{\partial M} = \frac{d\varkappa}{dM}\int \frac{\partial R}{\partial K} dr = \frac{\beta_0^2}{\alpha_0}\frac{d\varkappa}{dM}\int d\mu.$$

Ik moet dus nu nemen

$$\frac{dM}{d\varkappa} = \frac{\beta_0^2}{\alpha_0}$$

of

$$M = \frac{\beta_0^2 \varkappa}{\alpha_0} = \beta_0 \varkappa \sqrt{a} = \alpha_0 \varkappa a. \quad \ldots \ldots \quad (32)$$

Evenals in geval III is a constant en $\varkappa$ variabel. De beteekenis van $\varkappa$ is echter een andere dan die van r in (22). Men vindt uit (10)

$$M\sqrt{1-e^2} = G \quad \ldots \ldots \quad (33)$$

De beweging wordt ook hier weer beschreven als eene KEPLER'sche beweging in een ellips, met veranderlijke elementen, die telkens een punt en de raaklijn in dat punt met de ware baan gemeen heeft, en dus behoort tot de boven besproken schaar. Hier hebben echter het lichaam P in de ware baan en de fictieve planeet in de osculeerende ellips niet, zooals in de gevallen I en II dezelfde snelheid, doch dezelfde hoeveelheid van beweging en dus, daar de massa verschilt, verschillende snelheden, die alleen in richting overeenstemmen.

De energie-functie wordt:

$$IV. \quad H = -\frac{M^2}{2ma^2} + \left(\frac{M^2}{ma} - k\right)\frac{1}{r} - S \quad \ldots \ldots \quad (34)$$

en de levende kracht

$$2mT = \frac{M^2}{a}\left(\frac{2}{r} - \frac{1}{a}\right). \quad \ldots \ldots \quad (35)$$

Stelt men $M = M_0 + \Delta M$,

$$M_0 = \frac{\beta_0 \sqrt{k}}{\alpha_0}\sqrt{m},$$

dan worden de differentiaalvergelijkingen

$$\left.\begin{aligned}
\frac{d\mu}{dt} &= \frac{M}{am}\left(\frac{2}{r} - \frac{1}{a}\right) - \frac{\Delta M(2M_0 + \Delta M)}{amr^2}\frac{\partial r}{\partial M} - \frac{\partial S}{\partial M} & \frac{dM}{dt} &= \frac{\Delta M(2M_0 + \Delta M)}{amr^2}\frac{\partial r}{\partial \mu} + \frac{\partial S}{\partial \mu} \\
\frac{dg}{dt} &= -\frac{\Delta M(2M_0 + \Delta M)}{amr^2}\frac{\partial r}{\partial G} - \frac{\partial S}{\partial G} & \frac{dG}{dt} &= \frac{\partial S}{\partial g} \\
\frac{d\vartheta}{dt} &= -\frac{\partial S}{\partial \Theta} & \frac{d\Theta}{de} &= \frac{\partial S}{\partial \vartheta}
\end{aligned}\right\} \quad (36)$$

Hierin moet $r = 2a - \varrho$ in de elementen uitgedrukt worden door de formules (31).

ΔM is van de orde der storende massa's. Voor $S = 0$ zijn weder M, G, Θ, g en ϑ constant.

Bij de elementen IV, waaraan ik niet zal trachten een naam toe te kennen, zou noodig zijn eene ontwikkeling der storingsfunctie S naar de trigonometrische functies der veelvouden van μ. Deze kan afgeleid worden uit de bekende ontwikkeling naar de middelbare anomalie door overal r door ϱ, v door φ, e door $-e$ en l door μ te vervangen.

Mineralogie. — De Heer A. Wichmann biedt eene mededeeling aan: *„Over den pseudometeoriet van Igast in Lijfland."*

Op den namiddag van den 17[den] Mei 1855 tegen 6 uur zag eene dame, Mej. Beekmann, die op de buitentrap van het landhuis Igast, 2 mijlen N.O. van Walk in Lijfland stond, plotseling tusschen de linden op de plaats een verblindend lichtverschijnsel, omstreeks 6 à 9 voeten boven den grond, terwijl zij gelijktijdig een geweldigen knal hoorde.

Omstreeks dienzelfden tijd bevond zich de eigenaar Fr. Schultz 1 werst (1.067 K.M.) van het woonhuis af op een tamelijk hoog gelegen akker. Ook hij hoorde, bij geheel wolkloozen hemel, eene hevige detonatie, zóó sterk, dat zijn rijpaard en een voor een eg loopend paard op hol wilden slaan.

De apotheker L. Bornwasser stelde, uitgaande van de juiste onderstelling, dat een neergaande meteoriet ontploft was, onmiddellijk een onderzoek op den bodem in de nabijheid van bovengenoemde linden in, en verzamelde twee handen vol eigenaardige minerale fragmenten, die hij voor afkomstig van dien meteoriet hield.

C. Gaewingk, aan wien wij het bericht aangaande deze gebeurtenis te danken hebben, beschreef die stukken als celachtige gesmolten massas van een slakachtige gesteldheid, veel op eene poreuze, puimsteenachtige lava gelijkend. Op sommige fragmenten vond hij buitendien talrijke, als het ware aangesmolten, kleine kwarts- en veldspaatstukjes. Uit de door C. Schmidt vervaardigde analyse bleek het enorm hooge gehalte van 80,874 SiO^2 van dien zoogen. meteoriet.[1]) Hij wist de massa met geen enkel aardsch gesteente te identificeeren

[1]) C. Grewingk und C. Schmidt, Ueber die Meteoritenfälle von Pillistfer, Bunschhof und Igast in Liv- und Kurland. Archiv für die Naturkunde Livlands, Ehrtlands und Kurlands, III. Dorpat 1864, blz. 457—461, 482—482,

en verwerpt ook — terecht — de mogelijkheid van een vorming door den bliksem (fulgurieten).

In 1881 stelde F. J. Wiik een mikroskopisch onderzoek naar den „meteoriet" van Igast in. Hij vond grootere individuen van kwarts, orthoklaas [1]), en plagioklaas, een fijnkorrelige grondmassa met veel magnetiet en buitendien kleine kleurlooze, langgerekte kristalletjes met globulieten, die hij als ammoniumchloride beschouwde [2]). Eindelijk deed hij uitkomen, dat de mineralogische samenstelling voor een meteoriet geheel eigenaardig was. [3])

Kort daarna publiceerde A. von Lalaulx de resultaten van zijn mikroskopisch onderzoek. Hoewel het gesteente op den eersten blik veel had van een glasbasisrijke bazalt, waarin talrijke korrels van kwarts, mikroklien en plagioklaas opgesloten waren in eene grondmassa bestaande uit bruin glas, talrijke magnetietkorreltjes, kleine latvormige kristalletjes van plagioklaas, benevens geelachtiggroene korreltjes van augiet, beschouwde hij het als een kunstproduct, dat toevallig juist op de plaats, waar de vuurbol gezien werd, voorhanden was. Hij hield echter de mogelijkheid niet voor buitengesloten, dat het een door een bliksemstraal tot stand gekomen smeltprodukt was, maar ontkende de mogelijkheid, dat het een meteoriet was [4]). Ook Emil Cohen achtte in een referaat over de verhandeling van Wiik de meteorische natuur in hooge mate twijfelachtig. [5]) Later meende hij zelfs, dat de steen van Igast zonder eenige twijfel een pseudometeoriet was. [6])

Opnieuw werd de steen beschreven in 1884 door Stanislas Meunier. Hij erkende, dat deze geheel verschillend was van alle bekende meteorieten, daarbij wijzende op zijne gelijkenis met vulkanische gesteenten, nl. de „ponces quartziféres". Dientengevolge werd aan den steen eene plaats onder de „météorites volcaniques" onder den naam van „Igastiet" aangewezen [7]).

Het meest uitvoerig handelde over dit onderwerp H. Michel, die korten tijd geleden eene in alle bijzonderheden gaande beschrijving

---

[1]) Lees mikroklien.

[2]) Hiermede waren bedoeld de plagioklaaslatjes. Ammoniumchloride is in 't geheel niet aanwezig.

[3]) Mineralogiska meddelanden VII. Ofversigt of Finska Vetensk. Ac. Förh. **24**, 1881—82. Helingfors 1882, blz. 63.

[4]) Ueber die Vermehrung der Meteoritensammlung des mineralogischen Museums. Sitzungsber. Niederrhein. Ges. f. Natur- und Heilkunde. Bonn 1882, blz. 108—110.

[5]) Neues Jahrb. f. Min. 1883, I, blz. 384.

[6]) Meteoritenkunde I. Stuttgart 1894, blz 215.

[7]) Météorites. Paris 1884, blz. 293—294, 352 (Edm. Frémy, Encyclopédie chimique II. 2).

in het licht gaf, waarbij echter de mikroskopische onderzoekingen van al zijne voorgangers over het hoofd werden gezien [1]). Het optisch karakter der bestanddeelen van den steen werd meer nauwkeurig bepaald, maar overigens komen de resultaten van zijn onderzoek met die der vroegere waarnemers overeen. Ten slotte zegt hij: „Wenn man weiter die gänzlich unmeteorische Oberfläche des Stückes, „seine schlackige Beschaffenkeit, das Fehlen der für alle Meteoriten „so bezeichnenden thermomorphen Erscheinungen, das Vorkommen „von groben Qwarzkörneraggregaten neben Bestandteilen, die sonst „basischen Gesteinstypen anzugehören pflegen, in Betracht zieht, kommt „man wohl zu der Überzeugung, dass es sich wahrscheinlich um „eine bei irgendeinem Glashütten- oder Ziegelbrennerprozess zufällig „entstandene Schlacke handelt.”

Na het voorafgaande zal er niet meer aan getwijfeld mogen worden, dat de steen van Igast een kunstmatig gevormde slak is, en zoodoende, dat aan den apotheker Bornwasser de fragmenten van den waren meteoriet ontgaan moeten zijn. Het probleem van de herkomst van die slak heeft H. Michel echter niet opgelost. In pannebakkerijen komen — voor zoover mij bekend — dergelijke slakken niet voor, ook de chemische samenstelling is daarmede niet in overeenstemming. Ook in glasblazerijen zal men te vergeefsch naar dergelijke slakken zoeken, geheel afgescheiden van de vraag hoe een dergelijk bijproduct der nijverheid het afgelegen landgoed Igast bereikt zal kunnen hebben. De vergelijking met fulgurieten, door A. van Lasaulz gemaakt, gaat evenmin op.

Naar ik meen, is er eene aannemelijke verklaring te vinden, wanneer wij de gevonden fragmenten als afkomstig van een roggeslak beschouwen. C. Grewingk beschreef het verbrandings- en smeltproduct van een roggeschelf als eene grijze, gedeeltelijk graphietachtige op lava of slak gelijkende massa van de hardheid $6^1/_2$ [2]) en A. Lagorio [3]) voegde er aan toe, dat volgens het mikroskopisch onderzoek augiet, graphiet en orthoklaas uitgescheiden werden en dat het beeld herinnerde aan zekere glasachtige modificaties van vulkanische gesteenten en aan smeltproducten door F. Fouqué en A. Michel Lévy langs kunstmatigen weg verkregen [4]). Het treft, dat H. Michel even-

---

[1]) Zur Tektitfrage. Ann. kk. Naturhist. Hofmuseum. **27.** Wien 1913, p. 6–8.

[2]) Petrificirte Roggenkörner. Sitzungsber. Naturf. Gesellsch. Dorpat. **5**, 2. 1879. Dorpat 1880, blz. 220.

[3]) Zusammensetzung von Roggenschlacken. Ibid. blz. 230.

[4]) Réproduction artificielle de feldspaths et d'une roche volcanique complexe (labradorite) pyroxénique, par voie de fusion ignée. Compt. rend. Acad. des Sc. **87** Paris 1878, blz. 781.

eens het mikroskopisch karakter van den steen van Igast met die producten vergelijkt. De aanwezigheid van de oorspronkelijk niet van die slak afkomstige insluitsels van kwarts, mikroklien en plagioklaas zoude daardoor verklaard kunnen worden, dat de slak in nog vloeibaren toestand over zand gevloeid is, waarbij de korrels van kwarts en mikroklien werden opgesloten. Ik moet echter erkennen, dat de slakken van gramineeen, die ik in de gelegenheid was te onderzoeken, niet op den steen van Igast geleken en evenmin met de door A. LAGORIO onderzochte slak overeenkwamen. In de eerste plaats diende hiervoor het materiaal afkomstig van verbrande hooischelven. Aangezien deze op kleibodem stonden, is het verklaarbaar, dat de opgesloten zandkorrels slechts gering in aantal waren, maar de uitgescheiden individuen van plagioklaas, augiet en magnetiet waren evenmin aanwezig. In de mikroskopisch dunne doorsneden was slechts een licht geel- of groenachtig glas te ontwaren, waarin plaatselijk talrijke mikroliethen en soms tridyoniet-aggregaten waren uitgescheiden. Soortgelijk was ook de gesteldheid van de bij het verbranden van groote stroo-massas, behoorende aan de stroocartonnen-fabriek „Union" te Oude-Pekela (prov. Groningen), op 30 Juli ll. gevormde slak. Zij was als een donkergroen glas met witte puimsteenachtige gedeelten gestold. Het doorgaans vrij homogene glas bevatte slechts betrekkelijk weinige kleurlooze kristalnaaldjes.

Al deze slakken komen, wat hun algemeen karakter betreft, met soortgelijke door CH. VÉLAIN beschreven producten overeen [1].

Wanneer wij er aan mogen herinneren, dat de asch van gramineeen geen aluminium bevatten [2]), dan is het duidelijk, dat in de slakken ervan tevergeefs naar veldspaten gezocht zou moeten worden, tenzij dat door het smeltproduct eene aluminium-verbinding van den bodem werd geresorbeerd en in den vorm van veldspaat bij de bekoeling weder werd uitgescheiden.

Ten slotte moge in aansluiting aan het bovenstaande nog eene beschrijving volgen van een slak, waaraan eene met die te Igast verwante gebeurtenis ten grondslag ligt. Op den 8en Juni 1898 had een leerling van het gymnasium te 's Gravenhage in een tuin te Voorburg een meteoriet in gloeienden toestand zien uiteenspatten. De door hem opgeraapte fragmenten, die ik aan de vriendelijkheid van Prof. J. F. VAN BEMMELEN, thans te Groningen, te danken had,

[1]) Etude microscopique des vers résultants de la fusion des cendres de graminées. Bull. Soc. Min. I. Paris 1878, blz. 113—124.

[2]) ALOIS VON HUBERT. Geschmolzene Heuschlacke. Berichte über die Mittheilungen von Freunden der Naturw. 4. Wien 1848, blz. 64—66,



waren evenmin iets anders, dan stukken afkomstig van eene zwartachtige slak. Zij waren echter compacter dan die van Igast en ingesloten zandkorrels waren slechts aan de buitenkant te ontwaren. Ten gevolge van dit feit doet zich reeds een enorm verschil tusschen de mikroskopische beelden voor. Zooals uit de bovenstaande figuur onmiddellijk blijkt, is de slak gekenmerkt door eene uitnemende ophietachtige structuur. De uitscheidingsproducten bestaan in hoofdzaak uit meer of minder langgerekte individuen van plagioklaas, waarvan de lengte varieert tusschen 0,05 en 0,6 mM. en de breedte tusschen 0,01 en 0,04 mM. Volgens de uitdoovingsrichting (± 26°) behoort deze plagioklaas tot labradoriet. De tusschenliggende metastasis (in de figuur zwart) bestaat uit een globulietisch glas, waarin talrijke magnetietkristallen, van een licht hofje omgeven, liggen. Het zijn enkelvoudige oktaëders, waarvan de kleinere somtijds in lijnen gerangschikt zijn. Plaatselijk zijn in de basis nog augietindividuen en zeer smalle plagioklaasslatjes voorhanden.

De oorsprong van deze slak was niet na te gaan.

Plantkunde. — De Heer WENT biedt een mededeeling aan van den Heer W. H. ARISZ over: „*Positieve en negatieve phototropie van top en basis bij kiemplantjes van de haver.* (*Avena sativa*)."

(Mede aangeboden door den Heer J. W. MOLL).

(Voorloopige mededeeling).

Zeer overtuigend heeft OLTMANNS[1]) kunnen aantoonen, dat bij de sporangiendragers van Phycomyces een belichting met zwakke lichtsterkte positieve, een met groote lichtsterkte negatieve krommingen te weeg brengt. Door BLAAUW[2]) zijn deze resultaten bevestigd en de hoeveelheden lichtenergie bepaald, waarbij deze verschijnselen optreden. Ook bij Phanerogamen zijn in den loop der tijden negatieve krommingen geconstateerd, maar afgezien van enkele wortels zijn de mededeelingen zeer vaag en weifelend. OLTMANNS en voor hem N. J. C. MÜLLER[3]) zagen negatieve krommingen bij kiemplanten van Lepidium sativum, Pringsheim[4]) flauwe topneigingen bij die van Avena.

Toch zijn bij de kiemplantjes van Avena sativa zeer duidelijke negatief phototropische krommingen gemakkelijk te verkrijgen, wanneer maar juist met die hoeveelheid energie belicht wordt, die dit verschijnsel tot stand brengt.

In een vroegere mededeeling[5]) heb ik trachten aan te toonen, dat de reactie, die optreedt na het toedienen van een bepaalde lichthoeveelheid (dit geldt van 1—100 M. K. S.[6])), een constante sterkte heeft. De reactie zal des te sterker zijn, naarmate de hoeveelheid energie, waarmee geprikkeld wordt, grooter is.

Bij korten prikkelduur komt het sterker zijn van de reactie na sterkere prikkels tot uiting in het eerder zichtbaar worden van de kromming: d.w.z. *de reactietijd*[7]) *is een functie van de hoeveelheid*

1) Flora Bd. 83 1897.

2) Recueil d. Trav. Bot. Néerl. Vol. 5 1909.

3) Botanische Unters. 1872.

4) COHN's Beitr. Bd. 9 1909.

5) Zittingsverslag K. Akad. van Wet. Amsterdam, Maart 1911.

6) De gebruikelijke afkorting voor meterkaarsen-secunden.

7) Onder reactietijd is hier te verstaan de tijd, die verloopt van het begin van de prikkeling tot het oogenblik, waarop de kromming macroscopisch zichtbaar wordt.

Geenszins mag deze verlenging van den reactietijd bij zwakkere prikkels waarbij de prikkelduur (t) zeer kort en constant is (energie·$i \times t$ *niet constant*) vergeleken worden met de verlenging van den reactietijd, dien BACH (Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 44 1907) en Mevr. RUTTEN-PEKELHARING (Rec. Tr. Bot. Néerl. Vol. 7 1910) vonden bij prikkeling met zwakke centrifugaalkrachten gedurende den praesentatietijd ($i \times t$ *constant*). De verlenging van den reactietijd is hier alleen het gevolg

lichtenergie, waarmee geprikkeld is. (Zoo is bij 50 M. K. S. de reactietijd 30 minuten, bij 1 M. K. S. bijna 2 uur).

Ook de maximale kromming, die bereikt wordt is een functie van de hoeveelheid lichtenergie, waarmee geprikkeld is.

In de sterkte van de kromming, die na een bepaalden tijd bereikt is, heeft men dus (binnen deze grenzen) een maatstaf, waaruit tot de grootte van den prikkel besloten kan worden.

Deze proeven zijn verder voortgezet met grootere lichthoeveelheden en hebben het resultaat opgeleverd, dat verwacht mocht worden. De reactie, die na prikkeling met een bepaalde hoeveelheid lichtenergie optreedt, is voor die hoeveelheid energie constant, wanneer maar de prikkel in betrekkelijk korten tijd wordt toegediend. Is de hoeveelheid energie in langeren tijd toegediend, dan treden zoogenaamde stemmingsverschijnselen op (BLAAUW, PRINGSHEIM), die ik binnenkort uitvoeriger hoop te bespreken.

Wordt met méér dan 100 M.K.S. geprikkeld, dan blijft de sterkte van de kromming ongeveer dezelfde. Dient men echter aanzienlijk veel meer toe bijv. 1200 M.K.S. bij 23° C. dan is het krommingseffect merkbaar geringer; dit gaat zoo door tot bij 6000 M.K.S. een nieuw verschijnsel zichtbaar wordt, dat bij ongeveer 18000 M.K.S. een maximum bereikt, de *negatieve krommingen*. Daar uit de mededeelingen van VAN DER WOLK [2]) en de recente van WILSCHKE [3]) gebleken was, dat bij deze lichthoeveelheden positieve krommingen van de basis te verwachten waren en het gewenscht leek een dergelijken invloed uit te sluiten, werd verhinderd, dat licht tot de basis toetrad. Hiervoor werd om elk plantje een zwart koperen buisje geplaatst, dat op de aarde rustte en dat, doordat het nergens

van den langeren praesentatietijd bij geringe centrifugaalkrachten. Voor dit geval heeft MAILLEFER (Bull. Soc. Vaud. Vol. 48 1912) de formule $i\,(t-k) = constant$ *mathematisch* afgeleid (de reactietijd is gelijk aan den praesentatietijd + een constante waarde). Bij tabel 34 van BACH gaat dit op, niet bij tabel 27 van Mevr. RUTTEN—PEKELHARING.

Ingewikkelder is de verlenging van den reactietijd bij prikkeling gedurende den geheelen reactietijd, daar hier noch de sterkte van den prikkel $(i \times t)$ noch de prikkelduur (t) *constant* is. Voor dit geval heeft TRÖNDLE Jahrb. f. Wiss. Bot. Bd. 48 1910) de formule $i\,(t - k) =$ *constant empirisch* opgesteld.

Deze formule wordt niet gesteund door de tabellen, die TRÖNDLE als bewijs aanvoert. Tabel 33 van BACH geeft ook volgens TRÖNDLE geen goede waarden terwijl tabel 32 van BACH *constante* reactietijden heeft waarbij $t = k$.

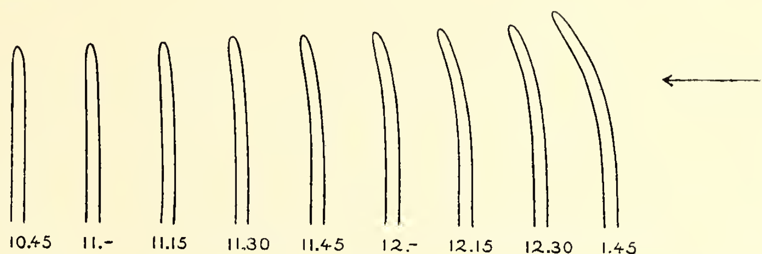
Bij de tabellen 34 van BACH en 27 van Mevr. RUTTEN—PEKELHARING is, zooals we reeds gezien hebben, niet doorgeprikkeld.

[2]) Publications sur la Physiologie végétale, Nimègue 1912.

[3]) Sitzungsberichte K. Akad. Wien, Bd. 122, 1913.

het coleoptiel kon aanraken, geen aanleiding tot contactkrommingen kon geven. De verschijnselen, die hier dus besproken worden, zijn uitsluitend het gevolg van de belichting van een 1 à 2 mm. lange topzone.

De negatieve kromming is zeer duidelijk waar te nemen, maar wordt veel fraaier, wanneer na de belichting de planten op een klinostaat om horizontale as geroteerd worden, zoodat geen geotropische invloeden de kromming tegen gaan werken. Evenals vroeger heb ik ook nu gebruik gemaakt van een intermitteerenden klinostaat [1]), waarbij de ruststanden 180 graden verschilden. In ieder van deze standen bleven de planten 2 minuten, zoodat er voldoende tijd was om met behulp van een lens, die een beeld van het plantje projecteerde op een doorzichtig stuk papier, dat beeld na te trekken en zoodoende een volledig overzicht te verkrijgen van het verloop van de kromming. De teekeningen werden natuurlijk bij rood licht gemaakt.



Negatieve kromming van een kiemplantje van Avena sativa. Om 10.15 topzone van 2 mm. gedurende 40 sec. met een Intens. van 340 M.K. van rechts belicht. Na de prikkeling op den intermitteerenden klinostaat. (Temp. 25° Cels.)

De sterkte van de kromming, die nu bereikt wordt, blijkt voor die van een positieve kromming geenszins onder te doen, terwijl, daar alleen de bovenste zone van den top belicht is, ook hier een *prikkelgeleiding* naar de basale zones plaats heeft.

Afgezien van de richting van de kromming onderscheidt zich een negatieve kromming in geen enkel opzicht van een positieve.

Zeer merkwaardig en waarschijnlijk uit theoretisch oogpunt wel van belang zijn de ingewikkelde krommingen, die bij belichting met ongeveer 9000 M.K.S., toegevoerd in 30 sec., optreden. Eerst wordt hier een positieve kromming, daarna een negatieve zichtbaar en dit hoewel slechts een 1 mm. lange topzone belicht is.

---

[1]) Prof. MOLL in Groningen was zoo vriendelijk mij in de gelegenheid te stellen in zijn laboratorium voor deze proeven gebruik te maken van den klinostaat van VAN HARREVELD.

Het blijkt hieruit, dat *positieve en negatieve kromming onafhankelijk van elkaar worden gepercipieerd en tot uiting komen.*



Fig. 2

Verloop van de kromming van een kiemplantje van Avena sativa. Om 9.50 gedurende 30 sec. met een Int. van 340 M.K. van links belicht. Alleen een zone van den top *kleiner dan 1 mm.* belicht. Tot 11.8 een *positieve* kromming, die daarna in een sterke *negatieve* overgaat. Na de belichting op den intermitteerenden klinostaat, (temp. 25° Cels.).

Wordt met meer dan 18000 M. K. S. geprikkeld, dan neemt de negatieve kromming weer af en treden in het geheel geen krommingen op. Het merkwaardige verschijnsel doet zich echter voor, dat na zeer sterke prikkeling 400.000 M. K. S. in 4 sec. weer zwakke positieve krommingen worden aangetroffen, die bij de sterkste belichtingen waarover ik beschikken kon 1.600.000 M. K. S. weer verdwijnen.

Naast deze waarnemingen over krommingen, die na belichting van de topzone optreden, kan ik hier enkele resultaten meedeelen over de gevoeligheid van de basis.

Door VAN DER WOLK is meegedeeld, dat positief basale krommingen beginnen op te treden bij 20000 M.K.S. en sterk zijn bij 60000 M.K.S. VON GUTTENBERG en WILSCHKE hebben dit bevestigd. VAN DER WOLK en VON GUTTENBERG omgaven den top met bladtinkapjes. WILSCHKE vindt deze methode verkeerd en gebruikt een zeer fraaie inrichting, waarbij het licht, dat door een spleet valt een bepaalde zone belicht.

Toch heeft, en WILSCHKE toont dit in zijn mededeeling zelf aan, deze kapjesmethode niet zooveel bezwaren, dat zij, zooals hij meent, geheel onbruikbaar zou zijn, daar de gevoeligheid voor contactprikkels vooral bij kleine kapjes zeer gering is. De methode van WILSCHKE heeft tegen, dat met zeer weinig materiaal tegelijk gewerkt kan worden, wat waarschijnlijk ook de oorzaak is, dat de verschijnselen, die hier besproken zullen worden, aan zijn aandacht zijn ontgaan.

Voor mijn proeven heb ik dus bladtinkapjes gebruikt, die zoo wijd waren, dat ze zonder wrijving over de coleoptielen konden worden gezet. De kapjes waren volkomen lichtdicht en voor volledige zekerheid van boven met lak omgeven, wat tevens het voordeel had, dat ze zeer gemakkelijk hanteerbaar waren. Terstond na de belichting werden ze verwijderd.

Toch maakten én nutatie's én contactkrommingen het experimenteeren vooral bij hooge temperatuur uiterst moeilijk. Het bleek volstrekt noodzakelijk te zijn alleen planten te gebruiken, die bij den aanvang van de proef *volkomen* recht stonden. Hierdoor moest ongeveer 80 tot 90 percent van het gekweekte materiaal onherroepelijk worden afgekeurd.

Het blijkt nu, dat bij 25° C., en het schijnt zeer gewenscht een dergelijke hooge temperatuur te kiezen om deze proeven te doen, reeds bij **100** M. K. S. uiterst zwakke positieve basale krommingen optreden, wanneer de bovenste 5 *mm.* van het plantje met een kapje omgeven zijn. Bij meer energie worden deze krommingen sterker, ze zijn duidelijk zichtbaar 2 uur na het begin van de belichting bij 300 tot 1200 M. K. S. Ze beginnen na ongeveer een half uur macroscopisch waarneembaar te worden.

Wordt meer licht toegediend steeds bij zeer korten prikkelduur dan zijn de uitkomsten zeer onzeker. Nu eens treden zwakke positieve dan weer negatieve krommingen op. De variabiliteit van het verschijnsel is echter zoo groot en de krommingen zijn zoo gecompliceerd, doordat soms eerst een positieve en daarna een negatieve kromming optreedt, dat het niet gelukt is hoeveelheden energie vast te stellen, waarbij met zekerheid gezegd kan worden, dat het effect positief of negatief is.

Waarschijnlijk berust de ingewikkeldheid voor een groot deel op het feit, dat de verschillende deelen van de basis niet alle even gevoelig zijn, zoodat zich verschillende effecten summeeren. Een nader onderzoek waarbij slechts een kleine zone belicht zou moeten worden, zou hierover opheldering kunnen geven. Zeker is, dat bij 30000 M. K. S. in korten tijd toegevoerd geen sterke phototropische krommingen van de basis optreden. Dat nu echter èn von Guttenberg èn van der Wolk èn Wilschke deze waarden opgeven, behoeft geen verwondering te wekken, daar zij deze energie hoeveelheid niet zooals hier in *korten* tijd, doch in veel *langere* tijden (von Guttenberg bijv. in een uur) hebben toegediend. Dan treedt ook voor de basis het stemmingsverschijnsel op en een groote hoeveelheid

---

[1]) Jahrb. Wiss. Bot. Bd. 52 1913.

energie in langen tijd toegediend levert niet meer een negatief maar een positief effect.

Om een indruk te krijgen van de gevoeligheid van de meest basale zones werd bepaald bij welke lichthoeveelheid, toegevoerd in korten tijd om geen stemming te laten optreden, positieve krommingen zichtbaar werden wanneer de bovenste 12 *mm.* van het coleoptiel met een kapje omgeven waren. Deze grens bleek te liggen bij ongeveer 400 M. K. S. Het sterkst waren de krommingen bij 500 M. K. S. bij meer dan 800 M. K. S. werden ze zwakker, terwijl van 1000 tot 2400 M. K. S. zelfs negatieve krommingen optraden.

Vergelijken we nu de resultaten, die we verkregen hebben bij belichting van den top en van de basis, dan blijkt het, dat om een positieve kromming van den top te verkrijgen, een geringere lichthoeveelheid voldoende is dan voor een van de basis. De negatieve invloed wordt echter in de basis en wel vooral in de meest basale zones bij geringer lichthoeveelheid zichtbaar.

Het is hoogst merkwaardig, dat ook de negatief geotropische krommingen, die Jost en R. Stoppel[1]) bij hooge centrifugaalkrachten vonden het sterkst in de meer basale zones optraden. Of dit berust op de grootere snelheid van groei van de basale zones ten opzichte van den top, zal door toekomstige onderzoekingen kunnen worden opgehelderd.

De boven beschreven resultaten geven de mogelijkheid de afwijkende resultaten verklaarbaar te maken door von Guttenberg en van der Wolk verkregen. Van der Wolk meende, dat een belichting van de basis den top gevoeliger maakt voor een belichting van den tegengestelden kant, terwijl von Guttenberg een geringere reactie van den top waarnam. Het door von Guttenberg verkregen resultaat heb ik ook kunnen constateeren. Hij diende 40000 M.K.S. in een uur toe, kreeg dus een sterke positief basale kromming en concludeert nu uit de verminderde topkromming tot een prikkelgeleiding naar den top. Helaas is het niet mogelijk de proeven van van der Wolk te herhalen, daar hij niet heeft opgegeven met welke hoeveelheid energie hij belicht heeft en in welken tijd deze is toegediend. Heeft dit echter in korten tijd plaats gehad, dan is het zeer voor de hand liggend aan te nemen, dat hij in een gebied gewerkt heeft, waar negatief basale krommingen optraden, die zich met een topkromming geïnduceerd door een topbelichting van den anderen kant tot een sterker effect in deze richting summeerden, waardoor dus de indruk gewekt werd, dat de top door de voorafgegane belichting van de basis gevoeliger geworden was. Proeven in deze richting

[1]) Zeitschr. f. Bot. Bd. 4 1913.

uitgevoerd, hebben niet tot een beslissend resultaat geleid, al trad inderdaad bij een basale belichting van de basis met 20000 M.K.S. en een topbelichting van den tegengestelden kant met 15 M.K.S. de topkromming eerder op, dan bij niet basaal belichte planten, en was ze veelal ook iets sterker [1]). Zulke frappante resultaten als VAN DER WOLK beschrijft heb ik niet verkregen, al is de mogelijkheid geenszins uitgesloten, dat bij een iets andere lengte van het belichte stuk en een andere energiehoeveelheid, misschien toegevoerd in langeren tijd, het verschijnsel zich sterker voordoet.

Utrecht, Botanisch laboratorium.

Natuurkunde. — De Heer DU BOIS biedt namens den Heer PIERRE MARTIN uit Genève eene mededeeling aan uit het BOSSCHA-Laboratorium: „*Der magneto-optische* KERR-*effekt bei ferromagnetischen Verbindungen.*" IV.

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

In einem ersten Aufsatz [2]) habe ich Dispersionskurven des KERR-effekts für einige Mangan- und Eisenverbindungen gegeben. Dabei ist hervorzuheben, dass beinahe allgemein der Verlauf dieser Kurven, wie es sich nunmehr auch mit neuerem Material bestätigt, ein algebraisches Maximum und Minimum zwischen oder nahe den Grenzen des sichtbaren Spectrums aufweist. In vorliegender Arbeit habe ich einmal neue Dispersionskurven bestimmt und dann auch den Verlauf des KERR-effekts als Funktion der Temperatur für einige Substanzen untersucht.

Dazu wurde das Material in Scheibchen von der nämlichen Grösse wie die Stirnflächen der Polspitzen (V.), 7 mm. geschnitten. Das ganze System mit den Polspitzen ist mittels Asbestscheibchen von den Polschuhen isoliert. Die Erhitzung erfolgte durch einen gewöhnlichen Bunsenbrenner; die Messung der Temperatur bis 360° durch ein nahe dem Spiegel eingebettetes Thermometer. Für höhere Temperaturen, bis 450°, wurde ein hochgradiges Stickstoffthermometer benutzt.

Bei Regulierung der Flamme konnte die Temperatur bis auf ungefähr 5° konstant gehalten werden. Um Oxydation, bezw. „Anlauffarben" möglichst zu verhindern wurde der Spiegel fortwährend

1) Wordt aan de basis 120000 M.K.S. in 60 sec. toegediend dan is de topkromming aanmerkelijk zwakker daar hier een positieve basale kromming overheerscht.

2) P. MARTIN. Versl. Kon. Akad. van Wet. **21**, p. 211, 1912.

mit Kohlensaüre umspült, welche über $KMnO_4$, $SnCl_2$, $NaHCO_3$, $CaCl_2$ geleitet war[1]). Einige Versuche bei niedriger Temperatur wurden angestellt, indem das System in Kohlensäureschnee eingebettet wurde. Uebrigens war die Versuchsanordnung wesentlich dieselbe wie früher[2]), nur dass anstatt des kleinen Halbrings ein grosser Vollring-elektromagnet von Hrn DU BOIS verwendet wurde, wobei alle untersuchten Spiegel sättigungsfähig waren, da das Höchstfeld hierbei auf 30 bis 40 Kilogauss zu schätzen war.

Die Kalibrierung des benutzten geradsichtigen lichtstarken Monochromators[3]) wurde aufs Neue an mehreren Punkten mittels einer Quecksilberbogenlampe kontroliert. Es wurde ausschliesslich mit Bogenlicht beobachtet. Das Feld wurde zur Fehlerelimination jedesmal kommutiert und die beobachteten Werte wegen der FARADAY-drehung in der Luftstrecke korrigiert. Angesichts der geringen Drehungswerte konnte auch jetzt die Elliptizität nicht bestimmt werden.

Was das Material betrifft, so zeigte sich, dass auch pulverige Substanzen mit oder ohne Bindemittel stark komprimiert, sich zu Pastillen verarbeiten lassen. Diese sind dann mehr oder weniger politurfähig. Diese Arbeit bezweckt zunächst eine orientierende Uebersicht über die magneto-optischen Eigenschaften. Das gilt namentlich für die Temperaturkurven, deren Bereich und Präzision noch erheblicher Ausdehnung bedürfen.

In den folgenden Tabellen bedeutet wie früher: λ die Wellenlänge des betrachteten Lichtes, in $\mu\mu$; Δ die in mm an der Skala abgelesene doppelte Drehung bei Kommutierung des Stromes; ε die einfache Drehung in Minuten; $\pm\ d\varepsilon$ der mittlere Fehler in Minuten, bezw. in Prozenten. N bedeutet die Anzahl der bei jeder Stromrichtung ausgeführten Ablesungen, welche je nach der Lichtstärke des Spiegels 10—30 betrug; t die Temperatur; θ_0 die Temperatur, bei welcher die Magnetisierbarkeit verschwindet.

Den Herren Geh. Rat. G. TAMMANN, Göttingen, Prof. P. WEISS, Zürich, Privatdozent Dr. S. HILPERT, Charlottenburg, sowie der Fabrik Griesheim-Elektron bin ich für die freundliche Ueberlassung wertvollen Materials zu grossem Danke verpflichtet.

BINÄRE MANGANVERBINDUNGEN.

Manganarsenid (Mn As, HILPERT, $\theta_0 = 45°$). Die Drehung im Gelb betrug ca — 1,5′ und schien im Orange zu schwinden.

---

1) R. SIEDENTOPF. Dissert p 8 Göttingen 1897.

2) Vgl. ST. LORIA, Versl. Kon. Akad. Wet. **18**, p. 903. 1910. und **20**, p. 1086, 1912.

3) H. DU BOIS, Ztschr. für Instr. Kunde **31**, p. 1. 1911.

Manganantimonid (Mn. 35. Sb. 65 = MnSb nahezu, TAMMANN, $\theta_0 =$ 265°). Die Dispersionskurve ist in meiner ersten Arbeit (l.c. Fig. 2) dargestellt. Die Temperaturkurve $\varepsilon = \varphi(t)$ ist in Tab. 1 dargestellt; und zwar bleibt bis etwa 60° die Drehung konstant, bei 80° kündigt sich schon eine Abnahme an, die sich weiter nahezu linear fortsetzt. Der Nullpunkt scheint sich bei 265° zu befinden. Nach einer ersten Erhitzung bis 205° und nachheriger Abkühlung stieg die Drehung wieder zum früheren Werte an, zeigt also keine thermische Hysterese. Eine zweite Erhitzung lieferte die beiden letzten Punkte bei 222° und 245°; bei weiterer Erhitzung wurde der Spiegel zerstört.

TABELLE 1.

$\varepsilon = \varphi(t)$ Mn Sb (gesättigt) $\lambda = 567\ \mu\mu$

N	t	Δ (mm)	ε (min.)	$\pm\ d\varepsilon$ (min.)	%
15	25°	— 124.6	— 17.4	0.05	0.3
15	50— 60°	— 125.0	— 17.5	0.05	0.3
15	97—103°	— 113.5	— 15.9	0.1	0.6
10	145—155°	— 71.4	— 11.0	0.2	2.0
10	185—193°	— 49.3	— 6.9	0.2	3.0
15	200—205°	— 40.7	— 5.7	0.05	1.0
12	215—220°	— 27.8	— 3.9	0.1	2.5
15	240—245°	— 14.3	— 2.0	0.1	5.0

BINÄRE EISENVERBINDUNGEN.

Eisenkarbid I Cementit, (HILPERT, $\theta_0 = 235°$). Für die Umwandlungstemperatur fand Hr WOLOGDIN 180°, was nach seiner Versuchsanordnung eine untere Grenze darstellen kann. Sodann konstatierte Hr MAURAIN bei hochgradigen Kohlenstoffstählen Unregelmässigkeiten unterhalb 240°. Dies wurde bestätigt von den Hrn SMITH, WHITE, BARKER und GUILD, die schliesslich aus ihrem Stahl das Cementitpulver nach der ARNOLD'schen Methode extrahierten[1]); dabei fanden

[1]) M. WOLOGDIN, Comt. Rend. **148**, p 776, 1909; CH. MAURAIN, Compt. Rend. **150**, p. 779, 1910; Ann. d. Chim. et Phys. (8) **20**, p. 372, 1910; S. W. F. SMITH, W. WHITE, S. G. BARKER und G. GUILD, Proc. Phys. Soc. London **24**, pp. 62, 342, 1912 und **25**, p. 77, 1912; I. O. ARNOLD, Journ. Iron & Steel Inst. **1**, p, 174, 1910

sie in Feldern von der Ordnung 10 Gauss den Hauptabfall der Magnetisierung zwischen 200° und 240°. Es stand in erster Linie das mit H_2SO_3 geätzte Präparat I zur Verfügung. Fig. 1 stellt die Temperaturkurve zwischen — 78° und + 220° dar. Die verlängerte Kurve schneidet die Abscissenachse bei 235° in Uebereinstimmung mit den zuletzt angeführten anderweitigen Bestimmungen.

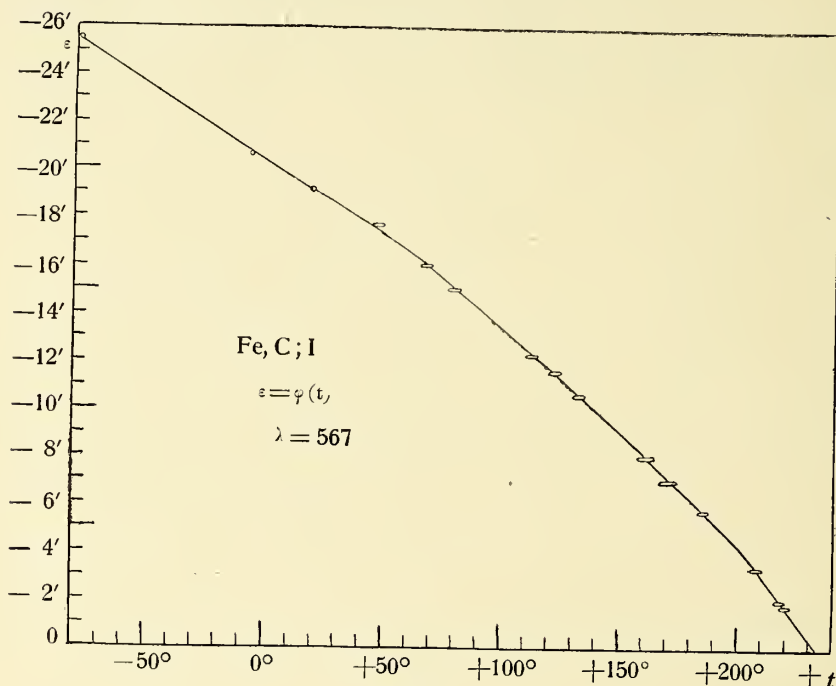


Fig. 1.

Von Hrn Hilpert habe ich noch zwei verschiedene pulverförmige Cementite erhalten, die sich trocken gepresst ziemlich gut polieren liessen. Es ist zu bemerken, dass beide ganz verschiedene Dispersionskurven ergaben, abweichend von denen der Probe I, welche übrigens untereinander ebenfalls differieren.

Während letztere aber doch im Violett-Blau die maximale, im Grün-Gelb die minimale Drehung zeigen, haben sich bei den Präparaten II und III die Singularitäten der Kurven verschoben. Jedoch ergaben alle drei Cementite ziemlich starke negative Drehungen, die nun näher beschrieben seien:

Eisenkarbid II (4,8 % C, ca 20 % freies Fe, Hilpert) zeigt eine starke Drehung (zwischen — 18′ und — 21′) mit numerischem Maximum in Gelb, Minimum im Orange-Rot (Fig. 2). Der Spiegel, der ausgeprägt gelb aussah, reflektiert das blaue Licht beinahe nicht,

so dass es unmöglich war kleinere Wellenlängen zu benutzen als 483 $\mu\mu$.

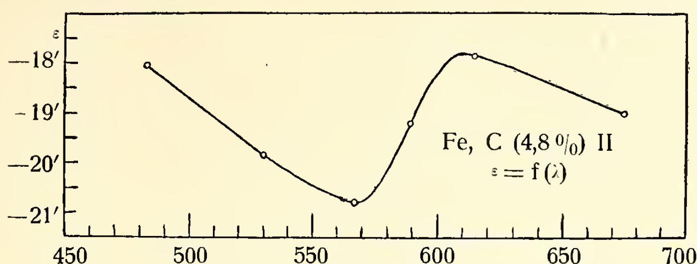


Fig. 2.

Bei Erwärmung verlor schon gegen 80° die Oberfläche ihr Reflexionsvermögen. Nach erneutem Aufpolieren wiederholte sich dies, so dass von einer Bestimmung der Temperaturkurve abgesehen werden musste.

Eisenkarbid III (15 % C, HILPERT, $\theta = 183°$). Hier war die Drehung stets kleiner (zwischen — 4′ und — 14′) und zeigte ein numerisches Minimum im Blau-Grün. Mit dem ebenfalls gelblichen Spiegel konnten die Messungen unterhalb 466 $\mu\mu$ im Blau nicht ausgeführt werden.

Die Dispersionskurve ist durch Fig. 3 gegeben.

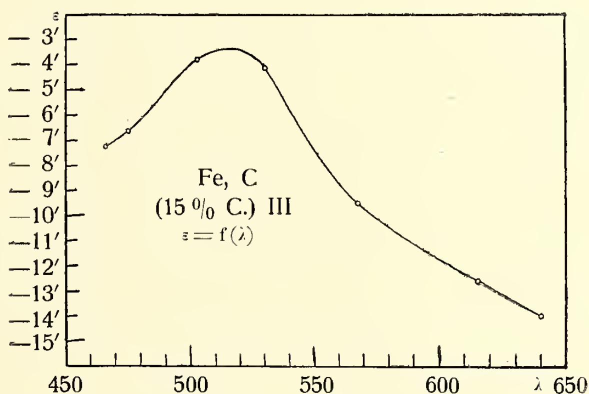


Fig. 3.

Die Drehung nahm allmählich, oberhalb 110° nahezu linear, ab bis ungefähr 183°. Zuletzt verschwand die Deutlichkeit des reflektierten Bildes und während der Erkaltung konnte nur eine kleine Drehung von 1,5′ mühsam wahrgenommen werden. Diese Beobachtung wurde zweimal wiederholt; indessen stellte sich nach leichtem Aufpolieren sofort wieder der Anfangszustand her, so dass hier an eine eigentliche thermische Hysterese kaum gedacht werden kann. Die Temperaturkurve ist durch Fig. 4 dargestellt.

Ihr Nullpunkt stimmt mit dem WOLOGDIN'schen überein. Nach Hrn HILPERT enthält das Präparat III wahrscheinlich freie Kohle,

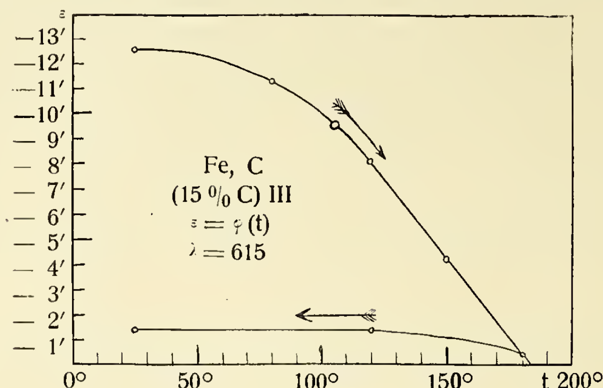


Fig. 4.

daneben aber ein neues kohlenstoffreicheres Karbid, möglicherweise FeC_2 oder FeC. Nach alledem dürfte die Verschiedenartigkeit der Ergebnisse daher rühren, dass es sich um zwei oder gar drei verschiedene Karbide, bezw. um Gemische davon handelt, was vom metallurgischen Standpunkte von Interesse ist.

Eisensilizium (30 Atomproz. Si, TAMMANN, $\theta_0 > 450°$) Konglomerat von Mischkrystallen. Der gesättigte Mischkrystall mit 33,3 Atomproz. Si hat die gleiche Zusammensetzung wie die Verbindung Fe_2 Si, deren Existenz unentschieden bleibt[1]). Das harte Material liess sich vortrefflich polieren. Eine starke negative Drehung, fortwährend numerisch wachsend vom Violett bis Rot, und zwar ohne Singularität der Dispersionskurve, charakterisiert das Material. (Tab. 2).

TABELLE 2.

$\varepsilon = f(\lambda)$ Eisensilizium (gesättigt) TAMMANN.

N	$\lambda (\mu\mu)$	Δ (mm)	ε (min.)	$\pm d\varepsilon$ (min.)	%
20	435	— 93.9	— 13.18	0.04	0.3
20	450	— 101.3	— 14.22	0.04	0.3
18	483	— 111.1	— 15.58	0.03	0.2
20	530	— 119.5	— 16.75	0.02	0.15
25	567	— 123.2	— 17.27	0.01	0.06
30	615	— 126.0	— 17.65	0.01	0.06
20	675	— 128.0	— 17.91	0.02	0.1
17	703	— 129.1	— 18.05	0.03	0.2

[1]) G. TAMMANN und W. GUERTLER, Zeitschr. f. Anorg. chem. 47, p. 163, 1905.

Die Drehung, die bei 80° schon etwas geringer ist, nimmt dann langsam nahezu linear bis 280° ab, darauf viel schneller und dürfte unweit 460° schwinden. Die Messungen sind wie folgt ausgeführt worden; bis 300° wurde allmählich erwärmt, und bei 340° fing der Spiegel an anzulaufen. Da die Anlauffarben sich nur langsam bilden, wurde das wieder neu aufpolierte Material möglichst rasch bis 305° erhitzt, wo ich einige Kontrollmessungen ausführte; sie schliessen sich den früheren gut an. Bei 400° indessen fing der Spiegel wieder an sich zu verfärben, wobei die Drehung allmählich wuchs. Trotzdem konnte ich die geringste erreichte Drehung auf ungefähr — 4' schätzen. Hier ist des Anlaufens wegen keine Rückkehrkurve bestimmbar. Die Temperaturkurve ist durch Tab. 3 gegeben.

TABELLE 3.

$\varepsilon = \varphi(t)$ $\lambda = 615\,\mu\mu$ Eisensilizium (gesättigt) TAMMANN.

N	t	Δ (mm)	ε (min.)	$\pm\, d\varepsilon$ (min.)	%
30	25°	— 126.0	— 17.65	0.01	0.06
15	87°	— 121.1	— 16.96	0.02	0.1
14	120°	— 115.3	— 16.16	0.02	0.1
15	160°	— 107.5	— 15.05	0.03	0.2
17	202°	— 101.0	— 14.15	0.04	0.3
15	243°	— 92.8	— 12.99	0.04	0.3
20	295°	— 82.7	— 11.56	0.02	0.2
10	305°	— 75.4	— 10.6	0.1	1
	405°	— 28	— 4		

Ferrocobalt (Fe_2Co, WEISS und VON FREUDENREICH, $\theta_0 = 917^0$). Dieses Material wurde von Hrn PREUSS[1]) untersucht und hat bekanntlich einen um ca. 10 proz. höheren Sättigungswert der Magnetisierung als reines Eisen. Dementsprechend zeigt es die höchste bis jetzt beobachtete Drehung und im ganzen Spektrum eine deutliche Elliptizität. Die Kurve zeigt ein ausgeprägtes Minimum im Violett, wächst dann rasch im Grün, weniger im Rot, wo die maximale Drehung ca. — 34' beträgt.

[1]) A. PREUSS, Dissert Techn. Hochschule. Zürich 1912.

TABELLE 4.

$\varepsilon = f(\lambda)$ — Fe_2Co (gesättigt) — WEISS.

N	λ ($\mu\mu$)	Δ (mm)	ε (min.)	$\pm d\varepsilon$ (min.)	%
30	435	— 156.3	— 22.11′	0.04	0.2
25	458	— 153.2	— 21.67	0.04	0.2
30	475	— 155.6	— 22.00	0.03	0.25
10	503	— 170.0	— 24.05	0.04	0.15
25	530	— 189.8	— 26.85	0.02	0.08
20	567	— 211.7	— 29.94	0.01	0.03
25	615	— 223.9	— 31.69	0.02	0.06
20	675	— 235.6	— 33.33	0.04	0.12
25	695	— 239.6	— 33.89	0.05	0.15

Ferronickel (Fe_2Ni, WEISS und VON FREUDENREICH[1]). Dessen Dispersionskurve zeigt wieder den allgemeinen Typus, indem sie ein numerisches Maximum im Gelb und ein Minimum im Rot aufweist. (Tab. 5). Die Drehung ist übrigens grösser und der Kurvenverlauf ein anderer als bei den von Hrn LORIA[2]) untersuchten Nickeleisenlegierungen mit 25,4 und 27, bezw. 36 Proz. Nickel. Was die Temperaturkurve betrifft, so nimmt die Drehung von — 78° an bei Erwärmung erst langsam, dann schneller ab (Tab. 6). Infolge von Anlauffarben konnte oberhalb 250° nicht weiter gemessen werden, wobei die Drehung bis etwa auf die Hälfte abgenommen hatte.

METAFERRITREIHE.

In diesen, teilweise von Hrn HILPERT[3]) dargestellten, der chemischen Struktur nach dem Ferroferrit verwandten Verbindungen fungiert das Eisenoxyd als saurer Bestandteil und als Träger ferromagnetischer Eigenschaften. Ich verfügte über Calcium-, Ferro-, Ferri-, Cobalto-, Cupri-, und Zinkferrit, welche sich alle mehr oder

1) Vgl. F. HEGG, Diss. Techn. Hochschule Zürich 1910.

2) ST. LORIA, loc. cit. Tatsächlich verhält sich die Verbindung Fe_2Ni anders und fällt aus der übrigen Nickelstahlreihe heraus; Vgl. S. HILPERT und E. COLVER-GLAUERT, Zeitschr. f. Electrochemie **17**, p. 760, 1911.

3) S. HILPERT Verh. D. Phys. Ges. **11**, p. 293, 1909. Ber. D. Chem. Ges. **42**, p. 2248, 1909.

TABELLE 5.

$\varepsilon = f(\lambda)$ Fe_2Ni (gesättigt) WEISS

N	$\lambda(\mu\mu)$	Δ (mm)	ε (min)	$\pm\ d\varepsilon$ (min.)	%
20	435	— 125.3	— 17.56	0.05	0.25
15	483	— 141.9	— 19.88	0.05	0.25
20	530	— 154.8	— 21.69	0.03	0.15
18	567	— 160.9	— 22.55	0.03	0.14
13	589	— 159.1	— 22.29	0.03	0.14
18	615	— 145.2	— 20.30	0.03	0.15
20	640	— 133.0	— 18.61	0.02	0.11
20	675	— 138.1	— 19.33	0.03	0.15
20	703	— 142.9	— 20.00	0.05	0.25

TABELLE 6.

$\varepsilon = \varphi(t)$ $\lambda = 567\ \mu\mu$ Fe_2Ni (gesättigt) WEISS

N	t	Δ (mm)	ε (min)	$\pm\ d\varepsilon$ (min.)	%
30	— 78°	— 131.7	— 18.46	0.02	0.1
20	+ 20	— 126.4	— 17.70	0.02	0.1
12	+ 88— 93°	— 112.0	— 15.68	0.04	0.25
15	+ 117—122	— 106.5	— 14.91	0.03	0.2
15	+ 158—163	— 96.0	— 13.44	0.04	0.3
17	+ 200—205	— 86.3	— 12.08	0.03	0.25
15	+ 240—245	— 74.8	— 10.47	0.03	0.3

weniger magnetooptisch aktiv erwiesen. Sie sind im folgenden nach dem Atomgewicht des basischen Bestandteils geordnet.

Calciumferrit. (CaO . Fe_2O_3, HILPERT, $\theta_0 = 156°$). Das brüchige ziemlich harte Material liess sich gut polieren. Wahrscheinlich hatte Hr. LORIA, als er dasselbe Präparat ohne Erfolg prüfte, zufällig an Stellen operiert, wo die Drehung null oder verschwindend ist. Wohl ist und bleibt sie im ganzen Spektrum sehr gering, doch gelang es

mir eine Kurve zu bestimmen. Sie gehört dem allgemeinen Typus an mit einem algebraischen Minimum im Blau, Maximum im Grün, Nullstellen bei 510 und 590 $\mu\mu$. (Fig. 5 $\times$ Punkte).

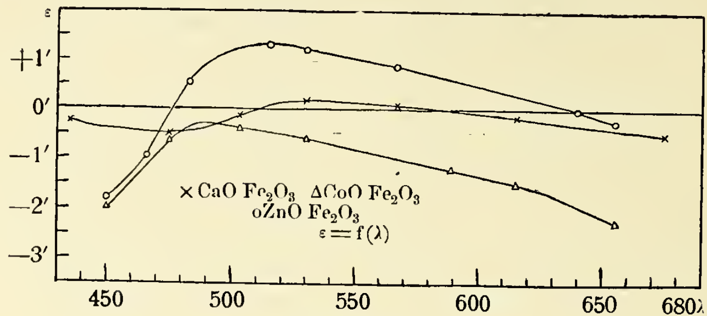


Fig. 5

Für die Aufnahme einer Temperaturkurve war die Drehung zu klein.

Titanferrit (Ti_2O_3, Fe_2O_3, Ilmenit, regulär). Derselbe Spiegel, mit welchem Hr. Loria erfolglose Versuche anstellte, ergab mir ebensowenig ein Resultat ($\varepsilon < 0{,}1'$).

Ferroferrit ($FeO \cdot Fe_2O_3$, Magnetitelektrode der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, $\theta_0 > 500°$). Die Dispersionskurve hat (Tab. 7) eine ganz ähnliche Gestalt wie die von Hrn Loria für eine natürliche Oktaëderfläche und für amorphes calciniertes Fe_3O_4 von Hrn Weiss gefundenen Kurven. Nur blieben bei mir die maximalen ± Drehungen etwas kleiner. Die singulären Punkte der drei Kurven liegen wie folgt:

Ferroferrit	Nullpunkt	Maximum
Natürl. Oktaeder	464 $\mu\mu$	ca. 575 $\mu\mu$
Amorph. Calciniert	492 ,,	,, 615 ,,
Magnetit-Elektrode	496 ,,	,, 600 ,,

wobei die Lage des flachen Maximums selbstverständlich ziemlich unsicher bleibt. Die Uebereinstimmung ist demnach viel besser als etwa bei den Cementitproben.

Bei Erwärmung beginnt die Abnahme der Drehung schon vor 200° und setzt sich nahezu linear fort bis 430°; die geradlinige Verlängerung der Kurve trifft die Abscissenachse bei etwa 510° (Tab. 8). Der Punkt bei 200° ist bei der Abkühlung aufgenommen

worden und bei Zimmertemperatur stimmten die Drehungen vor und nach der Erhitzung überein.

TABELLE 7.

$\varepsilon = f(\lambda)$ Magnetit-Elektrode (gesättigt) GRIESHEIM.

N	λ ($\mu\mu$)	Δ (mm)	ε (min.)	$\pm\, \delta\varepsilon$ (min.)	%
20	435	— 20.6	— 2.91	0.12	4
20	450	— 17.9	— 2.53	0.10	4
20	466	— 15.4	— 2.17	0.05	2.5
15	483	— 7.7	— 1.10	0.06	5.5
20	493	— 3.0	— 0.43	0.02	4.5
15	503	+ 5.1	+ 0.70	0.04	6
10	530	+ 19.3	+ 2.69	0.08	3
25	567	+ 30.6	+ 4.27	0.01	0.2
12	589	+ 32.4	+ 4.54	0.05	1
15	615	+ 31.8	+ 4.44	0.03	0.7
30	675	+ 25.2	+ 3.53	0.02	0.6
15	695	+ 22.4	+ 3.14	0.10	3
20	712	+ 19.7	+ 2.76	0.15	5.5

TABELLE 8.

$\varepsilon = \varphi(t)$ $\lambda = 589$ Magnetit-Elektrode (gesättigt) GRIESHEIM.

N	t	Δ (mm)	ε (min.)	$\pm\, \delta\varepsilon$ (min.)	%
12	20°	+ 32.4	+ 4.54	0.05	1
17	135—140°	+ 31.5	+ 4.40	0.03	0.7
15	200—205°	+ 27.9	+ 3.91	0.05	1.3
20	305—310°	+ 18.0	+ 2.52	0.04	1.6
15	425—430°	+ 7.3	+ 1.02	0.05	5

Ferriferrit ($Fe_2O_3 \cdot 2Fe_2O_3$, Martit, Pseudomorphose nach oktaedrischem Magnetit, von Twin Peaks, Utah).

Diese Umschreibung folgt der Auffassung des Hrn. HILPERT (l. c. p. 2256), wonach bei magnetischem Eisenoxyd der basische und saure Charakter derselben Substanz in einem Molekül vereint auftritt. Freilich ist es auch denkbar, dass die immerhin recht geringe Aktivierung des sauren Bestandteils durch beigemischte basische Fremdoxyde im Mineral zu Stand kommt. Wie dem auch sei, es gelang mir an einer polierten Fläche eine winzig kleine positive Drehung ($\varepsilon < 0,2'$) mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen. Sie wächst etwas gegen das Blaue und scheint schliesslich ein wenig nach Rot zu abzunehmen; die Kurvengestalt ist freilich sehr unsicher. (Tab. 9).

TABELLE 9.

$\varepsilon = f(\lambda)$ Martit (gesättigt) TWIN PEAKS

N	$\lambda (\mu\mu)$	Δ (mm)	ε (min.)	$\pm\, d\varepsilon$ (min.)	%
25	466	+ 3.4	+ 0.45	0.05	11
20	503	+ 1.7	+ 0.22	0.04	18
15	530	+ 0.8	+ 0.10	0.03	33
25	567	+ 1.3	+ 0.18	0.03	11
18	615	+ 0.6	+ 0.08	0.03	37
15	640	0.0	— 0.01	0.04	
30	640	+ 0.6	+ 0.08	0.03	37

Die Bestimmung einer Temperaturkurve war bei diesen geringen Drehungen ausgeschlossen.

Ferriferrit (Fe_2O_3, $2Fe_2O_3$, Hämatit, hexagonal, von Elba, $\theta_0 = 645°$.) Das Gleiche wie oben gilt für den natürlichen Eisenglanz [1]; an einem schönen Krystall war ein Spiegel parallel der Hauptachse geschliffen an dem Hr LORIA nur konstatierte, dass die Drehung weniger als 0,2′ betragen müsse. Angesichts des positiven Ergebnisses beim Martit konnte man nun fragen, ob die Drehung beim Hämatit sich vielleicht doch auch messbar erweisen würde. Indertat bewegt sie sich gerade um jenen Grenzwert und ist ebenfalls positiv. Die Zunahme gegen Violett scheint weniger accentuiert als beim Martit,

[1]) T. KUNZ. (Neues Jahrb. f. Mineral. u. s. w. p. 86 1907) bestimmte für einfachen normalen Hämatit $\theta_0 = 645°$; die optischen Konstanten ermittelte C. FÖRSTERLING ebenda Beil. 25, p. 344, 1907.

indessen darf auf den genauen Kurvenverlauf kaum Gewicht gelegt werden. (Tab. 10).

TABELLE 10.

$\varepsilon = f(\lambda)$ Hämatit (gesättigt) ELBA

N	$\lambda (\mu\mu)$	Δ (mm)	ε (min.)	$\pm\, d\varepsilon$ (min.)	%
20	450	+ 2.1	+ 0.27	0.1	37
20	483	+ 0.8	+ 0.10	0.05	50
18	530	+ 1.0	+ 0.14	0.02	14
20	580	+ 0.7	+ 0.09	0.01	11
25	615	+ 0.1	+ 0.01	0.02	
30	648	+ 0.9	+ 0.13	0.03	23

An einem tadellos reflektierenden Spiegel parallel der Basis konnte absolut keine Drehung konstatiert werden, wie auch Hr. LORIA fand. Die Basis ist demnach eine „ferromagnetische Ebene". Von der Temperaturkurve konnte auch hier keine Rede sein.

Cobaltoferrit (CoO . Fe_2O_3, HILPERT, $\theta_0 = 520°$). Das Material, ein schwarzes Pulver, ergab einen genügend reflektierenden Spiegel. Die Drehung verläuft im ganzen Spektrum negativ und zwar erreicht sie ein numerisches Minimum im Blau-Grün. (vgl. Fig. 5).

Bis 250° habe ich keine Abnahme in der Drehung beobachten können.

Cupriferrit (CuO . Fe_2O_3, HILPERT, $\theta_0 = 420°$). Die Dispersionskurve bestimmte Hr. LORIA (l.c. p. 897). Bei Erwärmung bleibt die Drehung

TABELLE 11.

$\varepsilon = \varphi(t)$ $\lambda = 475\,\mu\mu$ Cupriferrit (gesättigt) HILPERT

N	t	Δ (mm)	ε (min.)	$\pm\, d\varepsilon$ (min.)	%
15	25°	+ 12.8	+ 1.75	0.03	2
20	212—217°	+ 12.5	+ 1.71	0.02	1
15	280—287°	+ 11.5	+ 1.51	0.03	2
15	347—353°	+ 6.7	+ 0.91	0.04	4
15	385—393°	+ 3.4	+ 0.50	0.04	8
20	410—415°	+ 1.0	+ 0.16	0.03	19

unverändert bis 200° und nimmt erst langsam, dann etwas schneller ab bis 420°, wo sie schwindet. Bei Abkühlung kehrte sie zum ersten Anfangswert zurück. (Tab. 11).

Zinkferrit. ($ZnO.Fe_2O_3$, Franklinit, regulär von Franklin, New Jersey, $\theta_0 = 62°$). Im Spektrum wechselt die Drehung zweimal ihr Vorzeichen, so dass sie im Grün positiv verläuft, negativ an beiden Enden. Die Nullpunkte befinden sich bei 477 $\mu\mu$ und 640 $\mu\mu$. Uebrigens deutet der Kurvenverlauf auf ein Minimum im Ultra-violett. (Fig. 5, o Punkte).

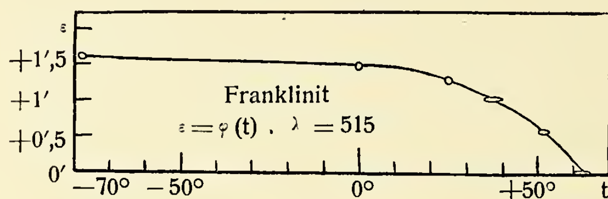


Fig. 6.

Die Drehung nimmt von 0° an rasch ab und schwindet zwischen 60° und 65°, während die Temperaturkurve bei Abkühlung bis — 78° nur noch wenig ansteigt (Fig. 6). In Uebereinstimmung hiermit fand Hr. WOLOGDIN den Umwandlungspunkt 61°.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling [1]) No. 137*c* uit het Natuurkundig laboratorium te Leiden : S. WEBER, „*Dampspanningen bij zeer lage gereduceerde temperaturen.* II. *De dampdruk van koolzuur in het temperatuurgebied van* — 140° *C. tot ongeveer* — 160° *C.*"

(Mede aangeboden door den Heer H. A. LORENTZ).

§ 1. Bij deze metingen werd de vroeger beschreven manometer met verwarmden draad gebruikt [1]). Deze werd met behulp van een systeem van pipetten, zooals in fig. 1 is aangegeven, geijkt. De manometer is bij J aan het reservoir P_2 geblazen en bevindt zich samen met P_1 en P_2 in een waterbad, waarin met behulp van een thermostaat de temperatuur op ongeveer 20° C. constant gehouden wordt.

---

[1]) H. KAMERLINGH ONNES en SOPHUS WEBER, Meded. No, 137*b* (Juni 1913).

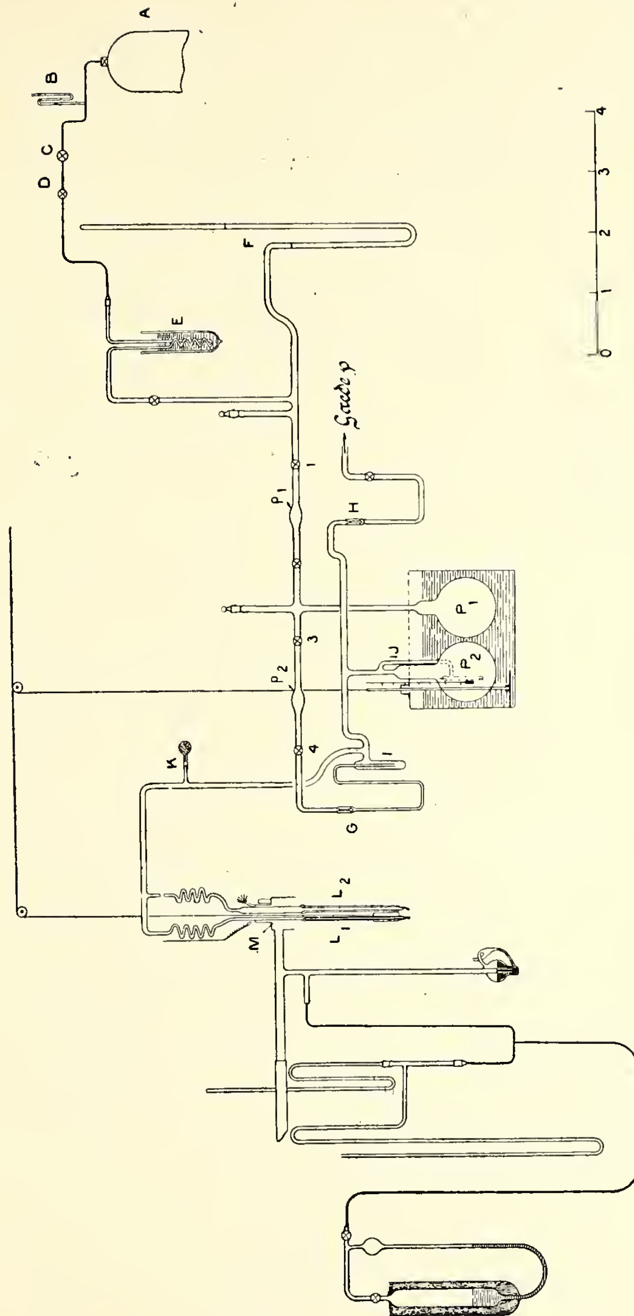


Fig. 1.

Deze temperatuur wordt met behulp van een kwikthermometer gemeten. De electrische schakeling van den manometer is dezelfde als in fig. 4 in de eerste verhandeling. Teneinde kwikdamp en andere

misschien in P_2 optredende dampen te kunnen achterhouden, werd de buis I, waarvan het volume slechts 1 °/₀ van het geheele volume was, in een mengsel van vloeibare lucht en alcohol van ongeveer — 100° C. geplaatst. Bij hooge vacua distilleeren dan de door het kraanvet afgegeven dampen naar I. Ik heb getracht dit bij behoud der kranen te voorkomen door bij G en H ventielen, als in de pomp van TÖPLER—HAGEN gebruikt worden, in te schakelen.

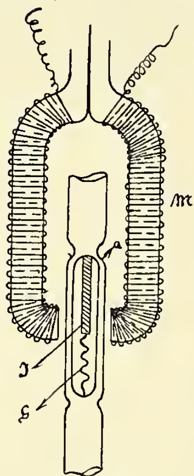


Fig. 2.

In Fig. 2 is zulk een ventiel voorgesteld. a is een geslepen rand. Binnen in het glazen afsluitlichaam bevindt zich een stukje ijzer. Is de electromagneet M stroomloos, dan is de toegang voor het gas vrij, terwijl na stroomsluiting de dampen nog slechts door de overblijvende enge kanaaltjes bij a kunnen heen diffundeeren. Door de metingen schijnt bevestigd te worden, dat men bij gebruik van deze ventielen een beter vacuum krijgt.

De ijking geschiedde op de volgende wijze. Uit de flesch A, die goed gedroogd en eenige malen gedistilleerd koolzuur bevatte, werd met behulp van de twee hoogdrukkranen D en C een weinig koolzuur genomen. Dit werd in E met behulp van vloeibare lucht bevroren en daarna met de GAEDE-pomp sterk afgepompt. Het werd dan in de pipet 1 overgedistilleerd en de druk ervan met den manometer F afgelezen. De pipetten P_1, p_2 en P_2, die in verbinding met den manometer met verwarmden draad stonden, werden leeggepompt, en het vacuum met behulp van dezen manometer, die vroeger met een absoluten manometer vergeleken was, gemeten. Het gas in p_1 werd nu over p_1, P_1 en p_2 verdeeld. Wordt nu de kraan 3 gesloten en 4 geopend dan verdeelt men de hoeveelheid gas in p_2 over p_2 en P_2, waardoor de druk in P_2 met een bekend bedrag toeneemt. Stelt men daarna achtereenvolgens weer p_2 in verbinding met P_1 en P_2 zoo neemt de druk in P_2 weer met een bekend bedrag toe, indien tenminste de afmetingen van het toestel bekend zijn. Deze waren :

$$p_1 = 13.997 \text{ cM}^3$$
$$P_1 = 2108.15 \quad ,,$$
$$p_2 = 13.464 \quad ,,$$
$$P_2 = 2555.7 \quad ,,$$

Telkens, wanneer de druk met een bekend bedrag was toegenomen, werd onder bepaalde omstandigheden het verlies aan warmte

van den WOLLASTONdraad gemeten. De volgende tabel dient als voorbeeld van de ijking. Daarin is q met het verlies aan warmte van den draad per sec. evenredig en p de door middel van het pipettensysteem afgeleide druk in barijen. De begindruk in de tabel is gelijk aan nul gesteld; deze was in werkelijkheid 3.029 barijen.

TABEL I

p	q
0.000	0.6731
5.059	0.8019
10.099	0.9292
15.120	1.0551
20.122	1.1804
25.106	1.3044
30.070	1.4279
35.016	1.5305
39.943	1.6724
44.851	1.7932
49.740	1.9132
54.611	2.0332
59.464	2.1522

§ 2. Na de ijking werd de manometer in verbinding met een dampspanningsbuis gebracht. Deze was geconstrueerd zooals in de vorige mededeeling beschreven. De metingen werden op de volgende wijze verricht. Het toestel werd eerst zoo goed mogelijk leeggepompt en stond zoo gedurende eenige dagen, totdat de wanden geen lucht meer afgaven. Daarna werd de dampspanningsbuis, die zich met een thermometer en een roerder in een kryostaat bevond, achtereenvolgens met aethyleen, methaan en zuurstof omgeven en het vacuum bij temperaturen tusschen — 130° C. en — 180° C. gemeten. Daarna werd CO_2 in het toestel overgedistilleerd en werden de bij eene reeks temperaturen behoorende dampspanningen gemeten. Het verschil tusschen de 2 metingen bij een zelfde temperatuur geeft, na correctie voor den thermischen moleculairen druk, de dampspanning van het koolzuur.

Ten einde voor de thermische moleculair drukken te kunnen corrigeeren, moet men met verschillende passend gekozen buizen werken. Bij dit onderzoek werden 2 verschillende gebruikt: buis I met een diameter 1.57 cm., buis II met 0.563 M.

De resultaten der metingen zijn samengesteld in tabel II.

TABEL II

Temp. $T-273.09$	Druk Gemeten buis I	Gemeten buis II	I gecorr.	II gecorr.	Berekend volgens NERNST
— 134.67	1430.6	1430.6	1430.6	1430.4	1429.9
136.78	1001.2	1002.8	1001.2	1002.5	1002.0
138.69	720.0	720.6	719.9	720.2	719.3
140.63	509.2	510.8	509.1	510.2	508.7
143.07	324.7	323.9	324.6	323.1	324.2
145.44	207.0	204.2	206.8	203.1	206.70
148.27	117.72	119.7	117.42	118.0	117.30
151.46	48.42	50.30	47.90	47.86	47.84
155.00	28.33	30.65	27.70	28.21	27.56
158.55	12.92	14.09	12.34	12.12	12.00
159.72	9.82	10.72	8.66	8.94	9.015
161.39	6.74	7.50	5.85	6.00	5.942
163.19	4.43	4.99	3.75	3.77	3.737
164.03	3.63	4.07	3.03	2.98	2.993
168.83	1.222	1.288	0.806	0.797	0.790

De eerste kolom bevat de temperaturen, die met behulp van een geijkten platinathermometer bepaald zijn. In de 2[de] en 3[de] kolom vindt men in baryen de resultaten van de metingen met de twee buizen. In de 4[de] en 5[de] kolom zijn deze getallen gecorrigeerd voor de thermische moleculaire drukkingen. Voor de metingen tusschen — 150° en — 162° is dit een zwak punt, omdat de bedoelde correcties slechts voor waterstof en zuurstof experimenteel bepaald zijn. Bovendien

zijn de twee buizen niet zoo gunstig mogelijk gekozen. Ten einde dit duidelijk te maken diene het volgende.

Voor deze correcties zijn de formules van KNUDSEN [1]) gebruikt. Zooals in de vorige mededeeling gezegd is, kan men, voor zoover het onze nauwkeurigheid betreft, aannemen dat deze formules juist zijn, zoo men uitsluit het gebied, waar ongeveer $1 < \frac{\lambda}{2R} < 10$ is. Extrapoleeren we de waarnemingen van BREITENBACH betreffende de inwendige wrijving van CO_2 met behulp van de formule van SUTHERLAND [2]) dan kunnen we besluiten, dat we in een gebied tusschen 25 en 3 baryen voor de wijde en tusschen 75 en 8 baryen voor de nauwe buis de correcties niet kunnen opmaken. Onderstellen we, dat de gemiddelde weglengte voldoende bekend is, dan zien we dat er tusschen 25 en 8 baryen een gebied is waarin de correctie niet kan worden berekend. Er had dus nog een buis b.v. met 1 mm. diameter genomen moeten worden.

Verder blijkt, dat we voor drukken, lager dan 3 baryen in een gebied zijn, waarin we voor beide buizen kunnen corrigeeren. Met de formule, die voor dat gebied geldt, kunnen we door eliminatie van de onbekende dampspanning, de gemiddelde vrije weglengte bepalen. Doet men dat, dan vindt men, dat de gemiddelde weglengte binnen de waarnemingsfouten overeenstemt met de, met behulp van de formule van SUTHERLAND berekende waarden. In tabel II blijkt dit daaruit, dat de dampspanningen onder I corr. en II corr. zeer bevredigend met elkaar overeenstemmen.

Daardoor schijnt nu wel de slotsom gerechtvaardigd te zijn, dat we met voldoende nauwkeurigheid de gemiddelde weglengte van CO_2 bij deze temperaturen kennen, zoodat slechts voor het gebied tusschen 25 en 8 baryen de correcties met behulp van de formules van KNUDSEN niet kunnen worden afgeleid.

We laten dit gebied voorloopig buiten beschouwing en gaan de formules voor de gebieden, waar zij naar mijne meening nog te gebruiken zijn, behandelen :

1°. $\frac{2R}{\lambda} > 10$.

---

[1]) MARTIN KNUDSEN. Ann. der Phys. 31 (1910), p. 205, 633 ; 33 (1910), p. 1435.

[2]) Het is hier waarschijnlijk wel geoorloofd met de formule van SUTHERLAND te extrapoleeren, omdat het gebied der gereduceerde temperatuur kleiner is. Over grootere gebieden van gereduceerde temperatuur schijnt de formule van SUTHERLAND niet meer te voldoen. (H. KAMERLINGH ONNES and SOPHUS WEBER. Meded. N°. 134*a*, Maart 1913).

In dit gebied gebruiken we de volgende door KNUDSEN theoretisch opgestelde formule:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{0.00139 \frac{1+\frac{c}{273}}{1+\frac{c}{T}} \frac{\eta_0}{\sqrt{\varrho_0}} k_1}{R + 32.07 \frac{\left(1+\frac{c}{T}\right)\sqrt{\varrho_0}}{\left(1+\frac{c}{273}\right)\eta} R^2 \frac{p}{T} k_2} \quad \ldots \ldots (I)$$

De beteekenis der letters is dezelfde als bij KNUDSEN. Volgens de theorie zijn de constanten k_1 en k_2 onafhankelijk van den aard van het gas. Experimenteel is deze formule bevestigd voor waterstof en zuurstof en k_1 en k_2 schijnen inderdaad onafhankelijk van den aard van het gas te zijn. Deze vergelijking, die tamelijk gemakkelijk geintegreerd kan worden, verliest bij kleine waarden van $\frac{2R}{\lambda}$ hare geldigheid. Ik heb deze formule ook gebruikt voor CO_2, met de waarden van k_1 en k_2 die uit de bepalingen betreffende waterstof en zuurstof zijn gevonden. Zooals uit tabel II blijkt stemmen de waarden onder I corr. en II corr. goed met elkaar overeen, waarin men eene gedeeltelijke bevestiging der veronderstellingen mag zien. Fig. 3 geeft eene graphische voorstelling van $\frac{dp}{dT}$ volgens de verschillende formules. De abscis geeft den druk in baryen, de ordinaat $\frac{dp}{dT}$ voor de buis met $2R = 0.563$ cm. De kromme I geeft het verloop van formule I. Ik heb voor de correcties de formule niet gebruikt, zoodra $\frac{2R}{\lambda} < 10$; het hangt evenwel van de gewenschte nauwkeurigheid af waar de grens gesteld moet worden.

2°. $\frac{2R}{\lambda} < 1$.

Hier gebruiken we voor $\frac{dp}{dT}$ de volgende vergelijking:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{2} \frac{1}{1+\frac{2R}{\lambda}} \frac{p}{T}$$

waarin p en λ met elkaar zijn verbonden door $p \cdot \lambda =$ const.; deze

constante wordt bepaald door de bij de temperatuur T behoorende waarde van den wrijvingscoefficient.

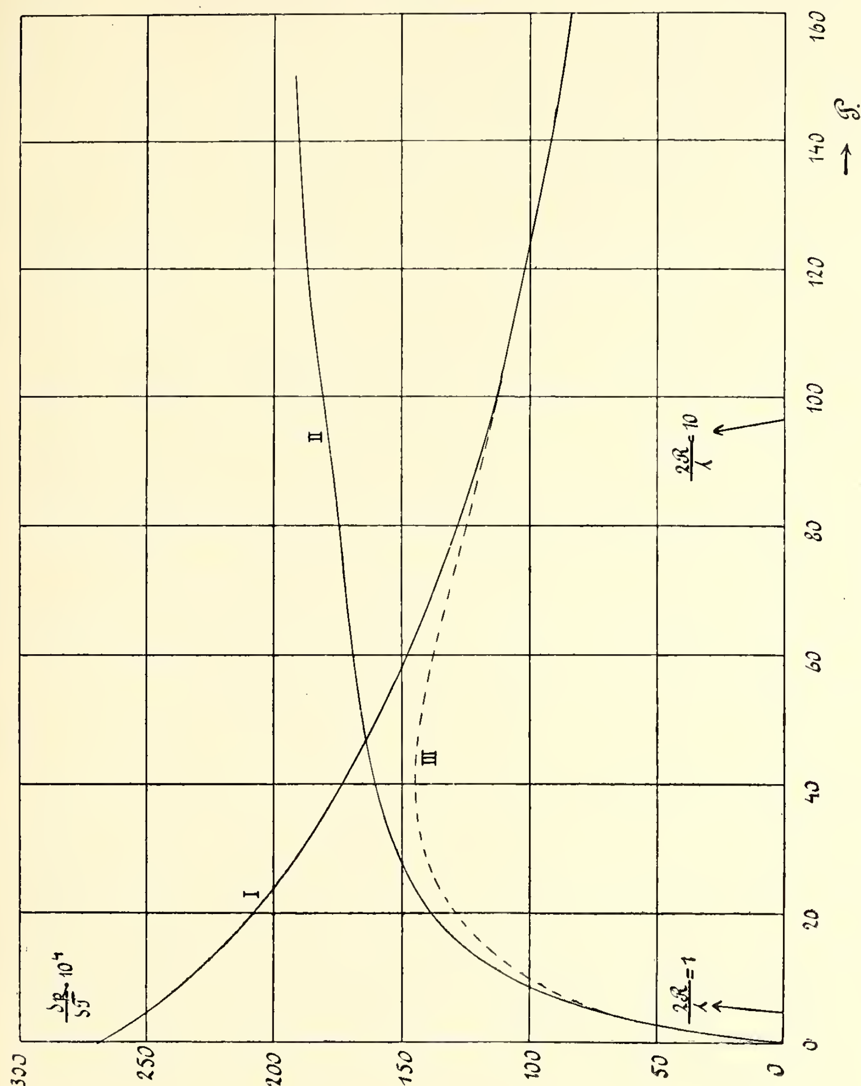


Fig. 3.

Deze formule gaat voor genoegzaam kleine waarden van $\frac{2R}{\lambda}$ over in

$$\frac{dp}{dt}=\frac{1}{2}\cdot\frac{p}{T} \text{ of als men integreert } \frac{p_1}{p_2}=\sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

De geldigheidsgrens van formule II is hierbij $\frac{2R}{\lambda}=1$ gesteld, hetgeen ongeveer dezelfde nauwkeurigheid geeft als in het eerste geval. Het verloop van formule II is ook in Fig. 3 voorgesteld.

3°. $1 < \frac{2R}{\lambda} < 10$.

In dit gebied kan men de formules waarschijnlijk slechts als ruwe benadering gebruiken. De kromme III in Fig. 3 is verkregen door in dit gebied de waarnemingen voor waterstof en zuurstof met behulp van overeenstemmende toestanden om te rekenen tot CO_2. De door III gegeven waarden zijn in dit gebied gebruikt ter berekening van de correcties. De resultaten onder I corr. en II corr. komen hier tamelijk goed met elkaar overeen. De waarnemingen zijn echter niet voldoende om hieruit iets naders over de thermische moleculaire drukken in dit tusschenliggende gebied af te leiden.

Zooals men ziet, is dit gebied nog niet voldoende bewerkt en nieuwe metingen zouden hier van het grootste belang zijn.

In tabel II zijn in kolom 5 onder „berekend volgens Nernst" de waarden opgegeven die met behulp van de formule van Nernst zijn berekend. In de vorige verhandeling hebben we gebruik gemaakt van de formule met de constanten, die Falck [1]) gevonden heeft, nl.

$$log\, p = - \frac{6000}{4.571} \cdot \frac{1}{T} + 1.75\, log\, T - \frac{0.00913}{4\,571} T + 3°1700 \quad . \quad (I')$$

Om bij de hoogere spanningen goede aansluiting te krijgen heb ik de constanten een weinig moeten veranderen, zoodat:

$$log\, p = - \frac{6007.9}{4.571} \cdot \frac{1}{T} + 1.75\, log\, T - \frac{0.009008}{4.571} T + 3.1700 \quad . \quad (II).$$

Hierdoor wordt p in atmosferen bepaald.

De factor van $log\ T$ en de chemische constante zijn dezelfde gebleven, terwijl de twee andere slechts zeer weinig zijn veranderd. Op de theoretische beschouwingen van Falck zal deze verandering geen invloed hebben. Ook op de zeer kleine dampspanningen, welke we vroeger met den absoluten manometer gemeten hebben heeft deze verandering geen invloed, omdat daar het lid met T als factor slechts geringe beteekenis heeft. Voor dat geval gaat de formule van Nernst over in de dampspanningsformule van Kirchhoff-Rankine-Dupré [2]).

Dat formule (II) voor veel hoogere temperaturen dan de in tabel II opgegeven, dezelfde goede overeenstemming zou geven is nauwlijks te verwachten. Falck vindt ook bij hoogere temperaturen grootere afwijkingen, die hij echter meent door waarnemingsfouten

---

[1]) F. Falck: Phys Z. S. 1908, p 433.

[2]) H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom: Die Zustandsgleichung Suppl. N°. 23 Leiden Comm. pag. 300.

te kunnen verklaren. Ik heb bij hoogere temperaturen dan de in tabel 2 vermelde slechts één enkele meting gedaan

Temperaturen $T - 273.09$	p cm, Hg	Berek. volgens form. II
-129.29	0.3943	0.2536
-129.28	0.3948	0.2539

Ofschoon deze meting alleenstaat mag men ze als voldoende beschouwen om samen met de waarnemingen van ZELENY en SMITH [1]) tot belangrijke afwijkingen van de formule bij deze temperatuur te besluiten.

Ten slotte betuig ik zeer gaarne ook op deze plaats mijn dank aan Prof. H. KAMERLINGH ONNES voor zijn vriendelijken steun en zijn steeds hulpvaardige belangstelling in mijn werk.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 137*d* uit het Natuurkundig laboratorium te Leiden: H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM: *„De dampspanning van waterstof van af het kookpunt tot bij het tripelpunt."*

(Aangeboden in de vergadering van 28 Juni 1913).

§ 1. De dampspanningen van waterstof tusschen het kookpunt en het tripelpunt zijn reeds bepaald door DEWAR [2]) en door TRAVERS en JAQUEROD [3]). De waarde, die te Leiden voor de verdampingswarmte van waterstof bij het kookpunt verkregen werd [4]), verschilde echter aanmerkelijk van de waarden, die met behulp van de formule van CLAPEYRON-CLAUSIUS uit de bovengenoemde dampspanningsmetingen met inachtneming van de compressibiliteit van den waterstofdamp volgens de metingen van KAMERLINGH ONNES en W. J. DE HAAS [5])

[1]) ZELENY u. SMITH. Phys. 2. S. pag. 667, 1906.

[2]) J. DEWAR. Proc. Roy. Soc London, A. 76 (1905), p. 336.

[3]) M. W. TRAVERS en A. JAQUEROD. Phil. Trans. (A) 200 (1902), p. 155.

[4]) Voor een voorloopig bericht zie men: W. H. KEESOM, Hand. 13de Nat. en Geneesk. Congr. 1911, p. 181. De aldaar opgegeven waarden moeten wegens eene daarna uitgevoerde ijking van de gebruikte ampère- en voltmeters met behulp van een watercalorimeter met 2‰ verminderd worden De voor de verdampingswarmte van waterstof bij het kookpunt (nauwkeuriger bij gemiddeld 751,5 mm. druk) bij de kleinste verdampingssnelheid gevonden waarde wordt dus 110,2 cal_{15}. De dampspanningen volgens DEWAR zouden leiden tot de waarde 106, terwijl die volgens TRAVERS en JAQUEROD eene nog kleinere waarde zouden geven.

[5]) H. KAMERLINGH ONNES en W. J. DE HAAS. Meded N°. 127*c* (Mei 1912).

zouden volgen. Eene afwijking tusschen de gasthermometrisch vastgelegde AVOGADRO-temperatuurschaal en de KELVIN-temperatuurschaal [1]) van een zoodanig bedrag als door de bovengenoemde combinatie van metingen, indien zij alle de onderstelde nauwkeurigheid bezaten, zou aangewezen worden, werd niet waarschijnlijk geacht [2]). Het scheen dus van belang, de dampsspanningen van waterstof in het genoemde gebied nog eens te bepalen.

§ 2. De metingen geschiedden met behulp van een dampspanningstoestel als beschreven door KAMERLINGH ONNES en BRAAK in Meded. No. 107*a* (Mei 1908), Pl. I toestel *A*.

De temperaturen werden gemeten [3]) met behulp van den platinaweerstandsthermometer [4]) Pt_I. We konden gebruik maken van eene nieuwe vergelijking (Mei 1913) van Pt_I met den waterstofthermometer in 6 regelmatig over het gebied van af het kookpunt tot dicht bij het tripelpunt verdeelde punten door KAMERLINGH ONNES en HOLST verricht bij gelegenheid van hun onderzoek betreffende de vergelijking der schalen van den waterstof- en den heliumthermometer. De correcties tot de KELVINschaal (+ 0.14 boven — 253°, + 0.15 van — 253° tot — 258°, + 0.16 boven — 258°) werden voor dezen waterstofthermometer ($p_{0°C.} = 120$ c.m.) afgeleid uit de door KAMERLINGH ONNES en W. J. DE HAAS, Meded. No. 127*c* (Juni 1912) voor dit gebied afgeleide correcties van de schaal van den internationalen waterstofthermometer in verband met die voor hoogere temperaturen: KAMERLINGH ONNES en BRAAK, Meded. No. 101*b* (Nov. 1907) tabel XXV.

Als internationale atmosfeer [5]) werd aangenomen 75.95 cm. kwik te Leiden.

§ 3. De resultaten zijn vereenigd in de volgende tabel.

Het verschil 0.03 cm. van de waarden bij — 256°.09 gevonden

---

[1]) Zie H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM. Math. Enz. V 10, Leiden. Comm. Suppl. N⁰. 23, § 82*a*.

[2]) Dit vermoeden wordt nader gesteund door de omstandigheid, dat KEESOM, Suppl. N⁰. 30*a* § 4, vond, dat de toepassing van de theorie der quanta met invoering van de nulpuntsenergie op de moleculaire translatiebeweging eerst bij extreem lage temperaturen voor een gas bij zoodanige dichtheid, dat men daarvoor van de afmetingen en de onderlinge attractie der moleculen mag afzien, tot eene in aanmerking komende afwijking van de vergelijking $p = RT/v$ voert.

[3]) Wij betuigen gaarne onzen hartelijken dank aan den Heer G. HOLST voor de hulp ons verleend door het verrichten dezer temperatuurmetingen.

[4]) Het bad werd binnen $1/_{300}$ graad constant gehouden.

[5]) Verg. H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM. Math. enz. V 10, Leiden Comm. Suppl. N⁰. 23, Einheiten *a*.

Dampspanningen van waterstof.

θ KELVIN graden	p in internat. cm. Hg.	$p_{ber.}$	$p_{waarg.} - p_{ber.}$	$\theta_{waarg.} - \theta_{ber.}$	druk van het bad	
−252.63	78.91	78.93	− 0.02	0.00	78.34	veel vloeistof
252.67	77.97	78.04	− 7	0	78.15	„ „
253.76	56.07	55.85	+ 22	+ 1	55.62	„ „
255.11	35.17	35.13	+ 4	0	35.26*	„ „
255.16	34.53[5]	34.51	+ 2[5]	0	34.18	„ „
256.09	24.16	24.17	− 1	0	24.00*	„ „
256.09	24.19	24.17	+ 2	0	24.47[5]*	weinig „
256.10	23.99	24.06	− 7	− 1	23.77	veel „
257.24	14.97	14.83	+ 14	+ 2		„ „
258.37	8.60	8.65	− 5	− 1	8.53	„ „

met veel resp. weinig vloeistof correspondeert met een verschil in temperatuur van 0.003 graad, en valt binnen den graad van nauwkeurigheid; het is bovendien in andere richting dan uit de onderstelling van eene drukverhooging bij de condensatie zou volgen; een invloed van eventueele bijmengselen is dus niet te constateeren.

In de tabel is tevens (kolom 6) aangegeven de druk in den cryostaat. De manometer, op welken de druk werd afgelezen, was verbonden aan een zijbuis aan de kap van den cryostaat; deze kap had daar ter plaatse dezelfde wijdte als het cryostaatglas. Bij de met een * gemerkte drukken was de buis, die de verbinding met den manometer bewerkstelligde, binnen den cryostaat verlengd met een glazen buis die tot in de vloeistof reikte [1]). Hierdoor verkrijgt men, dat de dampspanning gemeten wordt aan een vloeistofoppervlak, waar niet voortdurend verdamping (en dus afkoeling van de bovenste laag) plaats vindt. De invloed hiervan is zeer duidelijk: bij de waarnemingen zonder * is voor op één na alle de druk van het bad kleiner gevonden dan die in het dampspanningstoestel, voor de waarnemingen met * is juist het omgekeerde het geval. Gemiddeld genomen is bovendien bij deze

[1]) Ten einde meer gewaarborgd te zijn, dat men den druk behoorende bij de temperatuur van eene bepaalde plaats in de vloeistof afleest, zou men deze buis evenals het dampspanningstoestel (Zie Meded. N°. 107*a* Pl. I) met eene tot boven de vloeistof reikende warmtegeleidende buis kunnen omgeven.

laatste waarnemingen het verschil kleiner. Het temperatuurverschil, dat aan de grootste drukverschillen beantwoordt, is 0°.03. Stelt men zich voor de bepaling van de temperatuur in vloeibare waterstof met dezen graad van nauwkeurigheid tevreden, dan is het meten van den druk in den cryostaat op deze wijze daartoe voldoende.

Daar het tripelpunt in het dampspanningstoestel niet goed kon waargenomen worden, werd tot vaststelling van de tripelpuntstemperatuur de temperatuur van het bad afgelezen, toen hierin de eerste kristallen aanschoten. De aanwijzing van Pt_I werd daarbij constant; afgelezen werd 1.415 Ω. Extrapolatie (over 0.8 graad) van de calibratiekromme van Pt_I geeft voor de tripelpunts-temperatuur — 259°.19 C., in KELVIN-graden = 13°.90 K. De druk van het bad was hierbij 5.07 cm.

§ 4. De lijn die $log\, p$ als functie van $\frac{1}{T}$ voorstelt is een weinig concaaf naar boven. In de 3de kolom zijn medegedeeld de waarden van p berekend uit eene formule volgens WREDE-RANKINE-KEESOM [1]):

$$log\, p = 4.83595 - \frac{67.11}{T} + \frac{143}{T^2} \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

De 4de kolom geeft de verschillen van waargenomen en volgens (1) berekende drukken, de 5de kolom de daaraan beantwoordende verschillen in temperatuur.

Uit (1) volgt voor het kookpunt: 20.33° K. = — 252.76° C.

Extrapolatie volgens (1) zou voor den druk behoorende bij de in § 3 (met extrapolatie van de calibratiekromme van Pt_I) gevondene tripelpuntstemperatuur geven 5.60 cm. De dubbele extrapolatie maakt deze waarde weinig zeker; zij is intusschen als eene bevestiging van de door KAMERLINGH ONNES en BRAAK [2]) gevonden waarden te beschouwen.

§ 5. Voor de verdampingswarmte van H_2 bij 75,15 cm. druk vindt men volgens CLAPEYRON-CLAUSIUS uit (1), ter berekening van v_{vap} de waarde van $B_{A(71)}$ ontleenende aan KAMERLINGH ONNES en W. J. DE HAAS, Meded. No. 127*c*, met v_{liq} volgens KAMERLINGH ONNES en CROMMELIN, Meded. N°. 137*a*:

$$\lambda = 106.8\ cal_{15}.$$

1) Zie H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM. Math. Enz. V 10, Leiden Comm. Suppl. N°. 23, § 83.

2) H. KAMERLINGH ONNES en C. BRAAK. Meded. N°. 95*e* (Oct. 1906). Bij den aldaar gevonden druk 5,38 cm. zou volgens (1) eene temperatuur 13°.83 K. behooren.

Deze waarde [1]) is kleiner dan de bij de kleinste verdampingssnelheid gevondene [2]): 110.2. Het is mogelijk, dat deze uitkomst aanwijst, dat de voorzorgen, genomen om te verhinderen dat in den calorimeter condensatie van de verdampte waterstof zou plaats vinden, daartoe niet geheel voldoende geweest zijn. Inderdaad werden bij eene tweemaal zoo groote verdampingssnelheid als die, waarbij de bovengenoemde waarde gevonden werd, kleinere waarden verkregen, n.l. 108.5 en 109.3 bij resp. 76.1 en 77.75 cm. druk.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt eene mededeeling aan namens den Heer W. H. KEESOM: „*Opmerking over dielectrische constante in verband met de aanname eener nulpuntsenergie.*"

(Wordt in het volgende Zittingsverslag opgenomen.)

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt eene mededeeling aan namens den Heer W. H. KEESOM: „*Over de magnetisatie van ferromagnetische lichamen in verband met de aanname eener nulpuntsenergie.*"

(Wordt in het volgende Zittingsverslag opgenomen.)

De Heer P. ZEEMAN biedt voor de bibliotheek der Akademie ten geschenke aan een exemplaar van zijn „*Researches in magneto-optics.*"

De vergadering wordt gesloten.

---

[1]) Het verdient opmerking, dat zij vrij wel samenvalt met de uit de dampspanningsmetingen van DEWAR berekende (vergel. p. 1 noot 3).

[2]) Vergel. p. 1 noot 3.

(9 October, 1913).

ERRATUM.

Verslag der Vergadering van 22 Februari 1913.

p. 1266 in Fig. 1 staat: a
lees: c

Verslag der Vergadering van 25 April 1913.

p. 1412 r. 10 v. o. staat: die
lees: waarvan elke deelreeks

p. 1412 r. 6 en 5 v.o. staat: der fundamentaalreeks
lees: van elke deelreeks der fundamentaalreeks

p. 1413 r. 8 v. b. staat: $b_i \overset{i}{<} u \overset{i}{<} c_i$
lees: $b_i \overset{i}{<} u \overset{i}{<} c_i \; (b_i \overset{i}{<} c_i)$.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 25 October 1913.

DEEL XXII.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van den Heer J. CARDINAAL dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen.

2°. Eene circulaire van den Raad van Beheer der Nederlandsche Handelshoogeschool te Rotterdam, waarbij de Akademie wordt uitgenoodigd zich door twee leden van haar Bestuur te doen vertegenwoordigen bij de feestelijke opening dier hoogeschool op Zaterdag 8 November a.s.

Na overleg met het Bestuur der letterkundige Afdeeling zal aan deze uitnoodiging gevolg gegeven worden.

3°. Een schrijven van den Heer Dr. S. L. VAN OSS te Zaltbommel met het verzoek in de Werken der Akademie uit te geven zijne in manuscript bijgesloten verhandeling: „*Stervormige regelmatige polytopen* R_4".

De Voorzitter benoemt de Heeren HENDRIK DE VRIES en J. CARDINAAL tot leden der Commissie, welke verzocht wordt over de verhandeling in een volgende vergadering rapport uit te brengen. Aan den Heer CARDINAAL, niet ter vergadering aanwezig, zal van zijne benoeming kennis gegeven worden.

Op het schrijven van de Heeren Drs. W. en D. ASCH te Berlijn, dat in de September-vergadering, met verzoek om prae-advies, werd gesteld in handen van de Heeren A. F. HOLLEMAN en ERNST COHEN, wordt, bij monde van eerstgenoemde, voorgesteld te antwoorden dat, aangezien onze Akademie geene beschikking heeft over een fonds, uit welks renten wetenschappelijke onderzoekingen als die der Heeren ASCH gesteund zouden kunnen worden, de in dit schrijven gevraagde geldelijke steun onmogelijk door haar kan worden verleend.

Aldus wordt besloten.

Natuurkunde. — De Heer WERTHEIM SALOMONSON doet eene mededeeling: „*Bijdrage tot de kennis van den snaargalvanometer*".

I. *Magnetische veldsterkte bij prismatische poolstukken.* Door STEFAN (Wied. Ann. 38, 1889, pag. 440) is aangetoond, dat bij een electromagneet met ronde kern de veldsterkte in het interferricum belangrijk kon vergroot worden, door de poolstukken kegelvormig te maken, zoodat de halve tophoek 55° ongeveer bedraagt.

Bij den snaargalvanometer worden prismatische poolstukken gebruikt. De vraag luidt nu: hoe groot moet hierbij de halve tophoek bedragen om een maximale veldsterkte in het interferricum te verkrijgen.

Stefan neemt bij zijne berekening aan, die later ook door P. Weiss (Soc. fr. d. Phys. 1907, pag. 132) gebruikt wordt, dat de krachtlijnen in het geheel magnetisch verzadigde ijzer evenwijdig aan de as verloopen, en dat aan de oppervlakte van dezen kegel vrij magnetisme aanwezig is. Denken wij ons nu het kegeloppervlak in een reeks van oneindig smalle cirkelstrooken, loodrecht op de as staande verdeeld. Elk punt op een dusdanige strook gelegen oefent op een punt, ter plaatse van het toppunt van den kegel een aantrekkende kracht uit, die omgekeerd evenredig met het kwadraat van den afstand is. Wordt de afstand grooter, dan wordt deze kracht kleiner. De axiaal verloopende componente van deze kracht kan voorgesteld worden door een uitdrukking evenredig met $\frac{\cos \alpha}{l^2}$ waarin l dien afstand en α den halven tophoek aanduidt. Drukken wij dien afstand l uit door $\frac{r}{\sin \alpha}$ waar r de straal van de cirkelstrook aangeeft, dan wordt de axiale kracht evenredig met $\frac{\cos \alpha \sin^2 \alpha}{r^2}$.

Deze uitdrukking heeft een maximum voor $\cos \alpha = \sqrt{\frac{1}{3}}$ of α = ongeveer 55°.

Hetgeen geldt voor één bepaald punt van de cirkelstrook geldt voor elk ander punt van die strook, maar het geldt eveneens voor elk punt van elke andere cirkelstrook op het kegeloppervlak gelegen. De gunstigste tophoek voor den kegel bedraagt dus 110° ongeveer.

Wij kunnen nu een dergelijke beschouwing ook toepassen voor prismatisch toegespitste poolstukken. In dat geval verdeelen wij het prismatisch oppervlak in oneindig smalle strooken evenwijdig aan de ribbe.

Wij berekenen allereerst hoe groot de aantrekkende kracht is die door een willekeurig deeltje dy in het punt P van de strook SQ op een willekeurig deeltje db in de ribbe van het prisma gelegen, wordt uitgeoefend, Zij AC deze ribbe, Zij P één punt van een der strooken die op een afstand a evenwijdig met AC verloopt. Zij b de afstand waarop het deeltje db van de projectie van P op AC gelegen is.

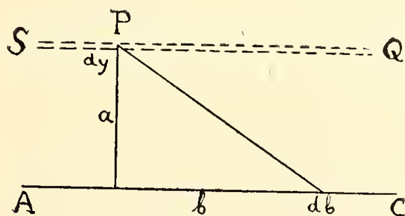


Fig. 1.

Wij mogen aannemen dat de aantrekkende kracht van P op db

omgekeerd evenredig is met het kwadraat van den onderlingen afstand alsmede met de grootte van het deeltje db, bijgevolg

$$K \sim \frac{db}{a^2 + b^2}.$$

Wij verkrijgen nu de totale aantrekkende kracht van het deeltje P op de geheele lijn AC door deze uitdrukking tusschen de grenzen $+\infty$ en $-\infty$ te integreeren

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{db}{a^2 + b^2} = \frac{1}{a}\, bg\, tg \frac{b}{a} \Big|_{-\infty}^{+\infty} = \frac{\pi}{a}.$$

De aantrekking van elk deeltje van de strook SQ op de geheele lijn AC is dus omgekeerd evenredig met hun onderlingen afstand. Dit geldt dus ook voor elk ander strookdeel en dus voor de geheele strook SQ en voor elke andere strook die daarmede evenwijdig loopt.

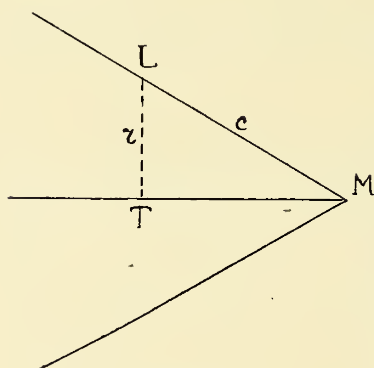


Fig. 2.

Berekenen wij nu de kracht die in axiale richting door een strook SQ wordt uitgeoefend.

Zij L een punt van de strook SQ, M een punt in de ribbe gelegen, terwijl wij aannemen, dat L en M beide in een vlak, normaal op de ribbe gelegen zijn. Wij vonden voor de aantrekkingskracht van de strook door L gaande op de lijn door M gaande een waarde die omgekeerd evenredig met hun afstand $LM = c$ was, dus

$$K_1 \sim \frac{1}{c}.$$

Indien de afstand van L tot de lijn $TM = r$ is, bedraagt de axiale componente:

$$\frac{\cos a}{c} \text{ en daar } \frac{1}{c} = \frac{\sin a}{r}$$

is de axiale kracht evenredig met $\frac{\sin a \cos a}{r}$.

Deze uitdrukking heeft een maximum voor $a = 45°$.

Aangezien deze zelfde redeneering geldt voor elke andere strook op de prismavlakten gelegen, zouden wij het prisma zoo dienen toe te spitsen, dat de tweevlakkenhoek aan de ribbe juist 90° bedraagt.

Deze beschouwing geldt voor het geval, dat de prismavlakken in

hun snijdingslijn eindigen. Dit geval doet zich echter nimmer voor: steeds zullen wel de vlakken afgesneden zijn door een vlak evenwijdig aan de ribben, zoodat het interferricum begrensd wordt door 2 vlakken, evenwijdig aan elkander en loodrecht op de krachtlijnen geplaatst. In een dusdanig geval kunnen wij echter ook nog de maximale veldsterkte ter plaatse, waar de ribbe zich zou bevinden, berekenen. Het veld wordt dan gevormd door twee verschillende omstandigheden, n.l. door de werking der schuine zijvlakken en door de directe werking der beide begrenzingsvlakken. Noemen wij deze H_1 en H_2 dan is dus $H = H_1 + H_2$.

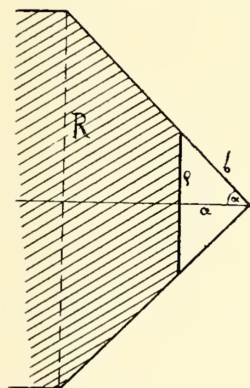


Fig. 3.

Wij vonden voor elke strook H_1 de waarde $\frac{\sin a \cos a}{r}$. Om de werking van een geheel zijvlak te verkrijgen stellen wij dat de breedte van de strook dr bedraagt, en dat dus de werking evenredig is met $\sin a \cos a \frac{dr}{r}$. Integreeren wij deze uitdrukking tusschen de grenzen ϱ en R, waarbij ϱ de halve diepte van het interferricum, R de halve magneetdikte beteekent, dan vinden wij de gezochte waarde. Deze bedraagt:

$$H_1 \backsim \int_{\varrho}^{R} \sin a \cos a \frac{dr}{r} = \sin a \cos a \, lgn. \frac{R}{\varrho}$$

Om de magnetische werking van de parallele eindvlakte te berekenen, verdeelen wij deze weder in overlangsche strooken.

De werking door elke strook op de ribbe uitgeoefend is omgekeerd evenredig met den onderlingen afstand, dus $\frac{1}{b}$.

De axiaal gerichte werking is dan $\frac{a}{b^{2'}}$ indien a de halve lengte van het interferricum voorstelt. Integreeren wij nu langs b tusschen de grenzen a en $\sqrt{a^2 + \varrho^2}$ dan vinden wij

$$H_2 \backsim 1 - \frac{a}{\sqrt{a^2 + \varrho^2}} = 1 - \cos a$$

Wij krijgen dus: $H_1 + H_2 \backsim 1 - \cos a + \sin a \cos a \, lgn \frac{R}{\varrho}$.

De maximale waarde van deze uitdrukking is afhankelijk van de grootheid $R : \varrho$. Indien ϱ oneindig klein is, d.w.z. dat de zijvlakken

van het prisma in de natuurlijke ribbe eindigen, vinden wij weder $\alpha = 45°$. Bij andere waarden van $R:r$ vinden wij:

$R:r$	α
∞	45°
100	49° 44'
50	51° 38'
25	52° 5'
10	55° 29'

Bij den snaargalvanometer zal in den regel $R:\varrho$ tusschen 25 en 50 gelegen zijn. Door dus bij dit instrument den tophoek ongeveer 51° te maken, verkrijgen wij de maximale veldsterkte. Daar intusschen de waarde van de functie betrekkelijk langzaam verandert in de nabijheid van het maximum, zoo zal een kleine afwijking van grootte van den hoek geen zeer nadeelige gevolgen hebben. In het algemeen mag er op gewezen worden dat het voordeeliger is den hoek iets grooter dan de theoretische waarde te nemen, daar in dat geval het veld meer homogeen zal worden, terwijl bij een kleineren hoek de veldsterkte sterker naar de randen zal afvallen. Als hoogste waarde mag 53°—55° genomen worden, waarbij voor een ijzerdikte van 5 cM. de hoogste waarde, dus 55°, voor eene van 10 cM. de laagste, dus 53° niet overschreden wordt.

II. *De Snaarvorm en het magnetisch veld bij den* EINTHOVEN-*galvanometer.*

Zoodra een stroom vloeit door de snaar van een galvanometer van EINTHOVEN, neemt de snaar een gekromden vorm aan. Om den juisten vorm te bepalen dien de snaar daarbij aanneemt kunnen wij gebruik maken van een constructiemethode, die in de graphostatica welbekend is. Deze wordt aldaar gebruikt b.v. om den vorm te bepalen dien een ketting aanneemt onder den invloed van het gewicht van een daaraan opgehangen brug.

Zij b.v. de ketting tusschen A en B uitgespannen en werken op den ketting de krachten 4_1, 3_1, 2_1, 1_1, 1_0, 2_0, 3_0 en 4_0 in een richting loodrecht op AB, dan wordt een diagram geteekend op de volgende wijze. Evenwijdig aan AB wordt een lijn OM uitgezet welke voorstelt de overlangsche spanning van den ketting. Loodrecht op het einde van OM wordt CD uitgezet en op deze lijn worden stukken OG, GF, FE enz. begrensd die de grootte der krachten 4_1, 3_1 enz. tot 4_0 aangeven, en wel op dezelfde schaal als bij het uitzetten van OM gebruikt is. De uiteinden der afgezette stukken die de zijdelingsche spanningen voorstellen worden met M verbonden. Van uit B wordt een lijn evenwijdig aan MC getrokken en verlengd tot

deze $H4_0$ snijdt. Van uit dit snijpunt wordt een lijn evenwijdig aan ME getrokken totdat deze $K3_0$ snijdt enz. Op deze wijze ontstaat de lijn BNA die aangeeft welken vorm de ketting verkrijgt.

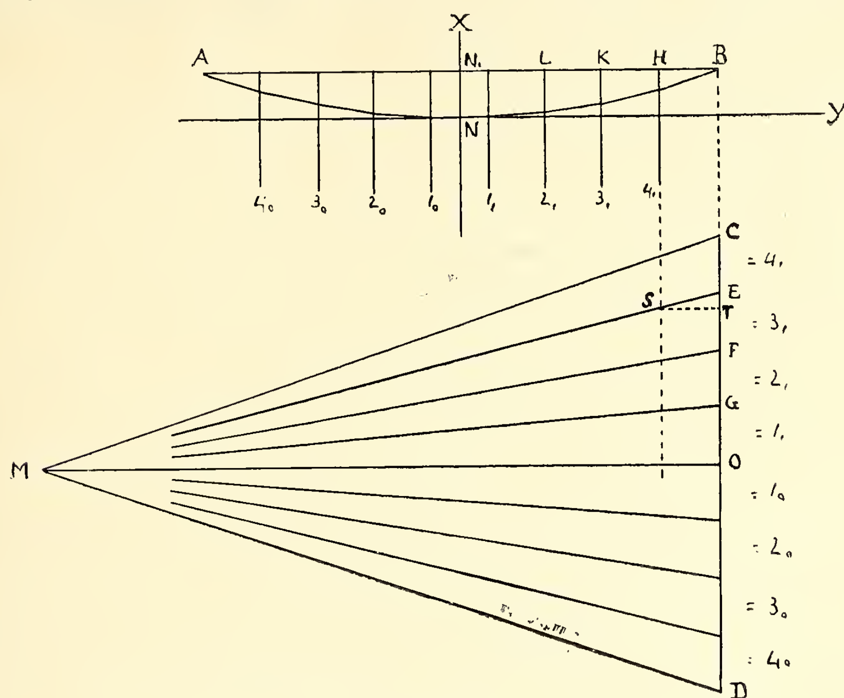


Fig. 4.

Theoretisch zou deze constructie correct zijn, ook voor het geval dat het aantal zijdelings aangrijpende krachten oneindig groot ware en de aangrijpingspunten oneindig dicht naast elkander lagen.

Indien wij deze constructie-methode nader beschouwen, blijkt onmiddellijk dat de lijn OC de som voorstelt van alle zijdelings aangrijpende krachten, waarbij als beginpunt het midden van den ketting genomen is. Wij mogen dus den afstand van ieder punt van die lijn tot aan het punt O voorstellen door het integraal der zijdelingswerkende krachten. Nemen wij aan dat deze zijdelingswerkende krachten kunnen voorgesteld worden door de uitdrukking $f(Z)$, en dat de krachten op afstanden dl van elkander aangrijpen, dan is $\int f(Z)dl$ een uitdrukking voor de lengte van elk stuk van de lijn OC, gerekend van af het punt O.

Hebben wij eenmaal de lijn $\int f(Z)dl$ uitgezet, dan volgt door verbinding van eenig punt met M de *helling* die het punt van den ketting op de plaats waar de kracht aangrijpt, bezit. Zoo zal b.v.

in de teekening de helling bij 3_0 voorgesteld worden door de lijn EM. Beschouwen wij deze helling ten opzichte van de Y-as, dan volgt onmiddellijk uit de gelijkvormigheid der driehoeken SET en MEO, dat de hoogtevermeerdering TE die wij als Δh kunnen aanduiden gelijk is aan $\frac{EO}{OM} \times ST$.

Daar EO de integrale zijdelingsche druk, dus $\int f(Z)dl$ voorstelt, OM de totale overlangsche spanning P, terwijl ST de lengte Δl van den ketting voorstelt over welke de hellingstoename berekend wordt, kunnen wij, overgaande tot oneindig kleine aangroeiïngen, schrijven:

$$dh = \frac{dl}{P} \int f(Z)dl$$

of integreerende:

$$h = \frac{1}{P} \int \left(dl \int f(H)dl \right)$$

Wij kunnen deze geheele beschouwing zonder eenige wijziging onmiddellijk overbrengen op den snaargalvanometer. Wij krijgen dan dat de zijdelingsche druk dien wij $f(Z)$ noemden evenredig is met de stroomsterkte in de snaar I en met de op elk punt heerschende magnetische veldsterkte H en mogen daarvoor dus schrijven $f(IH)$ of daar I over de geheele lengte van de snaar constant is $If(H)$. Voor den snaargalvanometer geldt dan:

$$h = \frac{I}{P} \int \left(dl \int f(H)dl \right)$$

voor het geval dat het coordinatensysteem zijn oorsprong heeft in het punt N. Indien wij als oorsprong aannemen het punt N_1, d.w.z. het midden van de niet-afgeweken snaar, dan wordt deze uitdrukking:

$$h_1 = \frac{I}{P} \left\{ \int_0^l dl \left(\int_0^l f(H)dl \right) - \int dl \left(\int f(H)dl \right) \right\}$$

waarin de bepaalde integraal eenvoudig de beteekenis heeft van den maximalen uitslag NN_1 van de snaar bij de bestaande stroomsterkte en spanning.

Houden wij voorloopig vast aan een coordinaten oorsprong in N dan volgt uit de gegeven formule dat de snaarvorm samenhangt met de plaatselijke intensiteit van het magnetisch veld, en wel op zoodanige wijze, dat men een uitdrukking voor den snaarvorm verkrijgt door de uitdrukking voor het magnetische veld tweemaal achtereen te integreeren.

Als voorbeeld moge vooreerst dienen het geval dat het magnetisch veld over de geheele hoogte homogeen is. Wij kunnen dan schrijven $f(H) = H$.

Wij krijgen dan voor een zijdelingschen druk de bekende formule:

$$z = I \int H dl = HIl$$

en voor den snaarvorm

$$h = \frac{I}{P} \int H l dl = \frac{1}{2} \frac{I}{P} H l^2.$$

De snaarlengte is $2l$.

Deze laatste uitdrukking stelt de topvergelijking van een parabool voor. Inderdaad is de snaarvorm in een homogeen veld een parabool.

Bij al deze beschouwingen nemen wij aan, dat de overlangsche spanning in de snaar overal gelijk is d. w. z. dat bij de rechtstandig geplaatste snaar de spanning in het laagste gedeelte evengroot is als bovenaan m. a. w. dat het eigen gewicht van de snaar mag verwaarloosd worden in vergelijking met haar spanning P.

De hierboven gegeven formule mag ook gebruikt worden in gevallen waar het veld over de hoogte genomen, niet homogeen is. Zij biedt dan nut aan indien wij de locale veldsterkte hetzij in getallen hetzij in een formule kunnen uitdrukken.

Bij den snaargalvanometer, waar de poolschoenen doorboord zijn kunnen wij in eerste benadering aannemen dat de veldsterkte schematisch door de lijn I kan worden voorgesteld. Over de lengte l_1

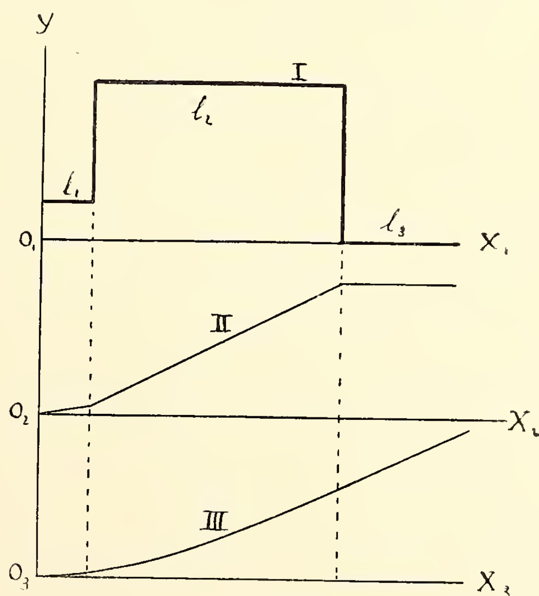


Fig. 5.

beantwoordende aan de halve doorboringswijdte heerscht de constante veldsterkte H_1 over de lengte l_2 beantwoordende aan de lengte van het homogene maximale veld heerscht de veldsterkte H_2, terwijl wij nog aannemen dat over de lengte l_3 de veldsterkte nul bestaat. De geheele snaarlengte is dus $2(l_1 + l_2 + l_3)$. Wij voeren nu de dubbele integratie achtereenvolgens uit over de stukken l_1 l_2 en l_3, en vinden dan voor den zijdelingschen druk

$$\begin{aligned} \text{over } l_1 : z_1 &= IH_1 l_1 \\ \text{over } l_2 : z_1 z_2 &= I(\underline{H_1 l_1} + H_2 l_2) \\ \text{over } l_3 : z_1 z_2 z_3 &= I(\underline{H_1 l_1} + \underline{H_2 l_2}) \end{aligned}$$

waarbij de onderstreeping aanduidt dat wij niet meer met een veranderlijke doch met een constante grootheid te doen hebben. De lijn, die aan deze integralen voor den zijdelingschen druk beantwoordt is voorgesteld door II.

Voor den snaarvorm verkrijgen wij:

$$\text{in deel } l_1 : h = \frac{1}{2}\frac{I}{P} H_1 l_1^2$$

$$\text{in deel } l_2 : h = \frac{I}{P}\left(\frac{1}{2}\underline{H_1 l_1^2} + \underline{H_1 l_1} l_2 + \frac{1}{2} H_2 l_2^2\right)$$

$$\text{en in deel } l_3 : h = \frac{I}{P}\left\{\frac{1}{2}\underline{H_1 l_1^2} + \underline{H_1 l_1 l_2} + \frac{1}{2}\underline{H_2 l_2^2} + \underline{H_1 l_1} l_3 + \underline{H_2 l_2} l_3\right\}$$

$$= \frac{I}{P}\left\{H_1\left(\frac{1}{2}\underline{l_1^2} + \underline{l_1 l_2} + \underline{l_1} l_3\right) + H_2\left(\frac{1}{2}\underline{l_2^2} + \underline{l_2} l_3\right)\right\}$$

De vraag of deze uitdrukkingen in de gedeelten l_1, l_2 en l_3 geleidelijk in elkander overgaan zonder plotselinge richtingsverandering kan bevestigend beantwoord worden. Het blijkt onmiddellijk dat de waarde $\frac{dh}{dl}$ op het einde van l_1 gelijk is aan $\frac{dh}{dl}$ in het begin van l_2 wanneer l_2 gelijk 0 gemaakt wordt. Deze gelijkheid der differentiaalquotienten geldt ook voor den overgang van l_2 op l_3.

Hoewel wij een betere benadering voor den snaarvorm zouden kunnen krijgen door aan te nemen dat de magnetische veldsterkte verloopt volgens een lijn van nevenstaanden vorm, welke zich inderdaad veel beter aan de bestaande verhoudingen aanpast, kunnen wij met de bovenstaande uiterst eenvoudige uitdrukkingen reeds eenig practisch resultaat bereiken.

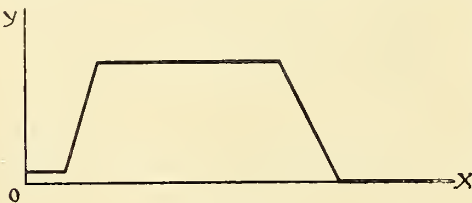


Fig. 6.

Nemen wij vooreerst het geval, dat de snaar niet langer is dan de hoogte van het veld, m. a. w. dat $l_3 = 0$ is.

De uitdrukking voor h blijft dan:

$$h = \frac{I}{P}\left(\frac{1}{2} H_1 l_1^2 + H_1 l_1 l_2 + \frac{1}{2} H_2 l_2^2\right)$$

$$= \frac{I}{P}\left\{\frac{1}{2} H_1 (l_1 + l_2)^2 + \frac{1}{2} l_1^2 (H_2 - H_1)\right\}$$

Geven wij nu aan $l_1 + l_2$ de lengte van 50 millimeter, aan H_1 de waarde 4000, aan H_2 de waarde 20000, dan krijgen wij, indien de doorboring een straal $l_1 = 10$ of 7 millimeter bezit, uitslagen h die zich verhouden als 17.8 tot 19.832. Dit beteekent dat een verenging van de doorboring van 20 op 14 millimeter bij een veldhoogte van 100 millimeter den maximalen uitslag ruim 11 % doet toenemen.

In 1909 reeds heb ik bij de constructie van een galvanometer de doorboring dan ook inderdaad teruggebracht tot 13.7 millimeter, waarvoor de firma Zeiss mij een speciaal gebouwden apochromaat heeft geleverd. Deze verbetering heeft onlangs ook de Cambridge Instrument Cy. aan hare instrumenten aangebracht.

Uit de formules hierboven gegeven kunnen wij ook eenigszins nagaan welke invloed veroorzaakt wordt indien wij een veld gebruiken waarvan de hoogte geringer is dan de lengte van de snaar. Schrijven wij daartoe:

$$h \sim H_1 \left[\frac{1}{2} l_1^2 + l_1 (l_2 + l_3)\right] + H_2 \left(\frac{1}{2} l_1^2 + l_2 l_3\right).$$

Zij $l_2 + l_3$ constant, b.v. $= 50$ en geven wij l_2 achtereenvolgens de waarden 50 45 40 35 30, terwijl l_1 steeds $= 7$ blijft; zij verder $H_1 = 4000$, $H_2 = 20000$, dan krijgen wij waarden voor h van 26.47, 26.22, 25.47, 24.22 en 22.47, d. w. z. een hoogtevermindering van het veld van 10 % geeft slechts een vermindering van de gevoeligheid van 0.8 %; een hoogtevermindering van 20 % doet de gevoeligheid 3.8 %, eene van 30 % doet haar 8.2 % dalen.

Wij mogen hieruit de gevolgtrekking maken dat zonder het minste bezwaar de snaarlengte de veldhoogte 10—15 % mag overtreffen, of omgekeerd, dat bij een bepaalde snaarlengte de veldhoogte 10—15 % geringer mag zijn, zonder dat daardoor de gevoeligheid noemenswaard verandert. Nu is het mogelijk en zelfs waarschijnlijk dat bij een bepaalde dikte van de ijzerkern een vermindering van de veldhoogte een geringe verhooging van de maximale veldsterkte tengevolge zou kunnen hebben, waardoor zelfs het kleine nadeel verbonden aan de grootere lengte van de snaar geheel gecompenseerd zou

worden. Ik voeg hier intusschen onmiddellijk aan toe dat ik deze vraag niet tot het einde vervolgd heb.

Wij kunnen door onze beschouwingen ook een beter inzicht krijgen, wat bij een veld waarvan het middelste gedeelte verzwakt is, of waarbij de snaar de hoogte overtreft, wel de beteekenis is van de gemiddelde werkzame veldsterkte. Hiermede wordt dan bedoeld de homogene veldsterkte die denzelfden uitslag h zou doen ontstaan als in het niet-homogene veld ontstaat. Wij krijgen daarvoor de uitdrukking:

$$H_w = \frac{H_1 l_1^2 + 2\, H_1 l_1 l_2 + H_2 l_2^2}{(l_1 + l_2)^2} = H_1 + (H_2 - H^1)\left(\frac{l_2}{l_1 + l_2}\right)^2$$

Zij weer $H_1 = 4000$ $H_2 = 20000$, $l_1 = 7$ mm. en $l_2 = 43$ mm., dan is H_w de werkzame veldsterkte 15843, terwijl het arithmetisch gemiddelde, berekend als $H_1 + (H_2 - H_1)\frac{l_2}{l_1 + l_2}$ 17760 bedraagt.

Wij kunnen hieraan nog toevoegen dat de gemiddelde werkzame waarde ook vrij nauwkeurig verkregen kan worden door het kwadraat van de gemiddelde veldsterkte over de maximale veldsterkte te deelen: dus

$$H_w = \frac{H^2_{gem.}}{H_{max.}}$$

Van het gekozen voorbeeld geeft deze empirische formule $H_w = 15771$ in plaats van de hierboven gevonden waarde 15843, dus een bedrag dat minder dan $^1/_2\,^0/_0$ van de werkelijke waarde verschilt.

De betrekking tusschen snaarvorm en locale veldsterkte stelt ons ook in staat om den snaarvorm te berekenen of te construeeren wanneer wij de locale veldsterkte met voldoende nauwkeurigheid kennen.

Ik heb op verschillende wijzen getracht de plaatselijke intensiteit van het veld te leeren kennen. Zoo heeft o. a. Prof. P. Zeeman getracht met behulp zijner even elegante als nauwkeurige methode, berustende op de splitsing der spectraallijnen door een magnetisch veld de locale veldsterkte te meten. Daar in het enge en hooge interferricum de spectraalbuizen met Helium of met Hg. damp gevuld zeer snel te gronde gingen, heeft deze methode geen bruikbare resultaten opgeleverd.

Ik heb hiertoe een tweetal andere methoden beproefd, vooreerst de Bismuthmethode, vervolgens die met de balans van Cotton.

Voor de Bismuthmethode gebruikte ik dunne draadjes van zuiver Bismuth, welke mij door de firma Hartmann-Braun geleverd werden. De metingen geschiedden met een draadje van 0.17 mm. dikte en

12 mm. lengte bij een stroomsterkte van 1 milliampère. De temperatuur van het draadje werd telkens opnieuw bepaald door de meting van den weerstand nadat het veld zoo dicht mogelijk bij de waarde nul gebracht was, De resultaten werden ten slotte uitgewerkt met behulp van de formule:

$$H = 2060 + 8t + (120.9 + 2.4t)\Delta$$

welke formule door mij uit vroegere metingen van HENDERSON en latere metingen van mijzelf berekend was.

Deze formule waarin t de temperatuur in centigraden, Δ de procentuale weerstandsvermeerdering van het bismuthdraadje voorstelt, geeft bij veldsterkten grooter dan 4500 Gauss resultaten die op 1 °/₀ nauwkeurig zijn, ten minste tusschen de temperatuurgrenzen van 7°—25° Celsius. Zoo verkreeg ik met behulp van deze methode bij den electromagneet van mijn EINTHOVEN-galvanometer N°. II:

Bij een veldstroom van	0.40	Ampère	H = 5360	in het sterkste velddeel
„ „ „ „	1.53	„	18900	„ „ „ „
„ „ „ „	2.39	„	23850	„ „ „ „
„ „ „ „	3.49	„	26950	„ „ „ „
„ „ „ „	8.54	„	31350	„ „ „ „
„ „ „ „	8.54	.,	14150	„ „ zwakste deel.

Bij deze metingen bleef steeds de onzekerheid bestaan of het bismuthdraadje wel in het sterkste gedeelte van het veld geweest was, terwijl bovendien de bepaling van de lokale verandering van de veldsterkte eenige moeielijkheid opleverde.

Ik heb dus met een balans van COTTON de metingen herhaald. Het bleek dat deze veel eenvoudiger en sneller konden geschieden. Mijn balans was voorzien van een rechtlijnigen stroomvoerenden geleider van 19.057 millimeter lengte; de balansarmen waren 304.25 resp. 304.48 m.m. lang. De constante werd daaruit berekend op $5151 \frac{P}{I}$ waarin P het in de schaal geplaatste gewicht bedroeg, I de stroomsterkte in Ampères. De gevoeligheid van de balans werd ingesteld op ongeveer 1 m.m. uitslag per milligram. De balans was op een kruissupport geplaatst waardoor deze gemakkelijk in de richting van het interferricum verschoven kon worden.

Bij eenige bepalingen vond ik bij denzelfden magneet, met een veldstroom van:

1.50	Ampère	H = 19730
3.48	„	27810
8.30	„	31695

welke getallen vermoedelijk minder dan 0.3 °/₀ van de werkelijke

waarden verschillen. Zij vertoonen voldoende overeenstemming met de vroeger bepaalde waarden.

Met bovengenoemde balans heb ik nu getracht een beeld te verkrijgen van de plaatselijke veldsterkte op ieder punt bij een bepaalde stroomsterkte. Voor deze laatste nam ik 1.55 Ampère. De balans werd nu zoo geplaatst dat de stroomvoerende geleider juist in het middelste gedeelte van het interferricum geplaatst was, volkomen symmetrisch ten opzichte van de doorboring. Vervolgens werd de balans over een afstand van 1.24 millimeter verschoven, zijnde dit één omwenteling van den micrometerschroef van het support. Telkens werd daarbij de gemiddelde veldsterkte gemeten, en na elke meting werd de balans een schroefomdraaiïng verplaatst, totdat ten slotte het geheele veld doorloopen was, en de balans buiten het interferricum gekomen was.

Bij deze proefreeks werd gevonden dat het veld in een groot gedeelte volkomen homogeen mocht genoemd worden. Uitgaande van dit gedeelte kon nu de gemiddelde intensiteit over een lengte van telkens 1.24 millimeter berekend worden. Uit den aard der zaak bezitten de getallen die voor het zwakkere deel van het veld berekend worden slechts een geringe nauwkeurigheid. Door graphische interpolatie werden ten slotte waarden verkregen die mij toeschenen voldoende nauwkeurig te zijn. Ter beoordeeling berekende ik uit deze waarden voor ieder stuk van 1.24 weder gemiddelde waarden over 19.05 millimeter terug. In onderstaande tabel vindt men in kolom 1 de berekende waarden van elk veldstukje van 1.24 mm. In kolom 2 zijn aangegeven de hieruit terugberekende waarden voor een gemiddelde lengte van 19.05 millimeter, terwijl in de 3de kolom de werkelijk gemeten waarden aangegeven zijn. De mate van nauwkeurigheid wordt nu eenigszins aangegeven door de mate van overeenstemming tusschen de 2de en 3de kolom. Deze overeenstemming is in het algemeen niet onbevredigend, alleen de waarden 2 en 3 vertoonen verschillen van 2 resp. 3.5 %. Verder bereikt het verschil hoogstens 1 %. De figuur, waarin twee curven, n.l. die van de berekende waarden staan, terwijl de gemeten waarden duidelijk aangegeven zijn, geven de bestaande verhoudingen duidelijk weer.

Met de verkregen getallen voor de plaatselijke veldsterkte kan nu, hetzij door de in den beginnne beschreven graphische constructie, hetzij door berekening, een beeld verkregen worden van den juisten snaarvorm. De berekening geschiedt door twee optellingen, die als integreermiddel dienst doen. De eerste optelling levert de getalreeksen 0, $0+1$, $0+1+2$, $0+1+2+3$ enz. dus de waarden 0, 3600, 7250, 11050 enz. die de integraalwaarden van den zijde-

	I	II	III	IV		I	II	III	IV
0	3600	8940	8940	0	25	20950	20930	20900	45.7
1	3650	8995	8950	0.036	26	„	20870	20860	50.2
2	3800	9305	9010	0.11	27	„	20660	20600	54.8
3	4000	9900	9570	0.22	28	„	20310	20200	59.7
4	6100	10890	11030	0.37	29	„	19850	19850	64.8
5	12000	12020	12000	0.58	30	„	19280	19200	70.1
6	16100	13165	13050	0.91	31	„	18620	18540	75.6
7	19600	14320	14400	1.40	32	„	17310	17850	81.3
8	20430	15475	15400	2.09	33	19800	16500	16350	87.2
9	20750	16630	16750	2.99	34	17700	15630	15400	93.3
10	20950	17770	17800	4.09	35	15750	14700	14600	99.6
11	„	18900	18600	5.40	36	14000	13720	13700	106.0
12	„	19890	19600	6.92	37	12500	12830	12700	112.6
13	„	20490	20600	8.64	38	11000	11590	11700	119.3
14	„	20810	20860	10.58	39	9900	10450	10530	126.1
15	„	20900	20900	12.7	40	8800	9340	9470	133.7
16	„	20935	20930	15.1	41	7900	8316	8320	140.1
17	„	20950	20930	17.6	42	7000	7010	7060	147.2
18	„	„	20950	20.4	43	6200		6060	154.3
19	„	„	„	23.4	44	5400		4860	161.5
20	„	„	„	26.6	45	4600		4020	169.7
21	„	„	„	30.0	46	3800		3440	176.1
22	„	„	„	33.6	47	3100		2780	183.4
23	„	„	„	37.4	48	2400		2340	191.8
24	„	„	„	41.5	49	1750		1910	198.2

lingschen druk op ieder oogenblik aangeven. Noemen wij deze waarden a, b, c, d, dan levert een tweede optelling geheel op dezelfde wijze de bedragen: a, $a + b$, $a + b + c$, $a + b + c + d$ enz., die ons verhoudingsgetallen voor h geven. Deze verhoudingsgetallen zijn afgerond en door eenzelfden factor gedeeld in kolom IV aangegeven. Zij hebben betrekking op een Y-as die het punt van maximalen uitslag tangeert. Zij stellen ons in staat om bij den gebruikten veld-

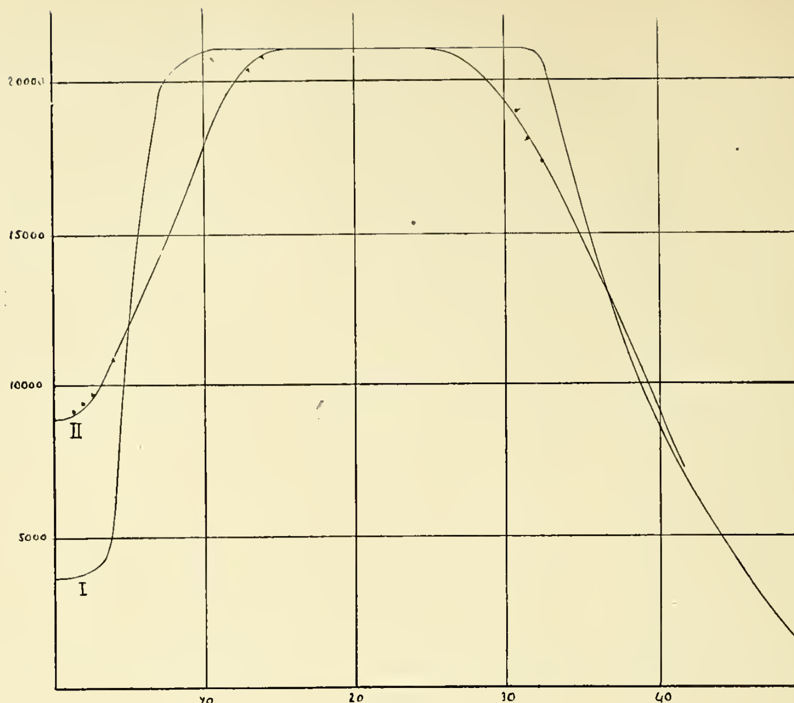


Fig. 7.

stroom de relatieve maximale uitslagen voor een willekeurige snaarlengte te berekenen. Indien b.v. voor een snaar waarvan de halve lengte 48 deelen (van 1.24 mm.) bedraagt, de maximale uitslag bij een bepaalden stroom 191.8 bedraagt, dan zal bij een even sterk gespannen snaar van dezelfde dikte en hetzelfde specifieke gewicht doch van een halve lengte van 24 deelen (van 1.24 mm.) de uitslag bij den zelfden stroom 41.5 bedragen. Wij zien dus dat in werkelijkheid de uitslagen niet evenredig zijn met het kwadraat van de snaarlengte, zooals bij een volmaakt homogeen veld het geval zou zijn. Dat is een gevolg van den invloed van het centrale verzwakte gedeelte van het veld, dat des te grooteren invloed heeft naarmate de snaar korter is.

Er bestaat dus alle reden om te trachten den invloed van de doorboring tot het kleinst mogelijke bedrag terug te brengen. Een middel hebben wij reeds leeren kennen: het bestond in de meest mogelijke verkleining van de doorboring. Deze verkleining kan echter moeilijk verder gedreven worden dan tot een bedrag van ongeveer 13 millimeter, daar er technische bezwaren bestaan om de apochromatische objectieven van Zeiss nog dunner dan 12 millimeter te maken. Een ander middel bestaat daarin dat de veldstroom zoo hoog mogelijk wordt opgevoerd. Hiermede bereikt men het dubbele voordeel dat vooreerst de maximale veldsterkte zoo hoog mogelijk

wordt, doch bovendien dat bij de nagenoeg volkomen magnetische verzadiging van de ijzerkern de verstrooiing in de nabijheid van de centrale doorboring zich sterker doet gevoelen. Het aantal krachtlijnen dat in het velddeel nabij de doorboring in en over het centrale veldgedeelte gedrongen wordt, neemt daarbij absoluut zoowel als relatief toe. De directe meting bevestigt dit trouwens onmiddellijk.

Met de bismuth-methode vond ik bij den electromagneet van galvanometer II in het zwakste gedeelte een veld met een gemiddelde sterkte van 14150 gauss, wanneer het sterkste gedeelte 31350 gauss bereikt. Bij een zwakker maximale veldsterkte van 20950 gauss daalde die gemiddelde waarde tot 5650 gauss.

Even duidelijk deed zich dit verschijnsel voor bij een nieuwen electromagneet van eenigszins anderen vorm en grootte, die voor 25 ampère gewikkeld is. Hier vind ik:

bij 21	ampère	maximaal	39050	minimaal:	23200
„ 10	„	„	36250	„	19760
„ 1	„	„	17010	„	7417

Terloops zij opgemerkt dat bij 25 ampère een veldsterkte van 40000 bereikt werd. Ik hoop dezen electromagneet van poolstukken uit ferrocobalt, de legeering van Weiss, te voorzien en daarmede een maximum van 43000 gauss ruim te bereiken.

III. *Bepaling van de werkzame veldsterkte.*

Als werkzame veldsterkte duidden wij aan een zoodanige over de geheele lengte van de snaar homogene veldsterkte welke bij een bepaalde snaarspanning en stroomintensiteit in de snaar denzelfden maximalen uitslag teweegbracht als het gebruikte niet-homogene veld.

Einthoven heeft reeds een methode aangegeven om deze werkzame veldsterkte te bepalen met behulp van de electromagnetische demping der snaarbeweging.

Hier volgen nog twee andere methoden die onderling tot ongeveer gelijke uitkomst voeren.

1ste methode.

Wanneer door de snaar een stroom I vloeit, dan werkt op de snaar een zijdelingsche druk HIl, waardoor de snaar zich kromt. Hierbij wordt een zekere hoeveelheid potentieele energie opgezameld. Verbreken wij den stroom dan herneemt de snaar bij genoegzame spanning haar evenwichtstoestand na eenige gedempte slingeringen te hebben uitgevoerd. Bij deze slingerbeweging wordt telkens potentieele energie in kinetische energie omgezet en omgekeerd. Bij den eersten doorgang door den nulstand is de geheele oorspronkelijk aanwezige potentieele energie verdwenen en is uitsluitend kinetische

energie voorhanden. Waren de trillingen ongedempt geweest, dan zouden wij de oorspronkelijk aanwezige potentieele energie gelijk mogen stellen aan de aanwezige kinetische energie op het oogenblik dat deze voor het eerst den nulstand doorschrijdt. Wegens de demping moet deze laatste grootheid eerst gecorrigeerd worden. Bij gelijkstelling ontstaat een vergelijking waaruit H opgelost kan worden, waardoor de werkzame veldsterkte verkregen wordt.

Om de waarden voor de potentieele en kinetische energie te berekenen gaan wij dus uit van de veronderstelling dat het veld homogeen is. Ter bepaling van de gedaante van de snaar, verwaarloozen wij den invloed der elasticiteit en het eigengewicht van de snaar ten opzichte van de spanning. Onder deze omstandigheden ontstaat zooals wij zagen een parabolische snaargedaante.

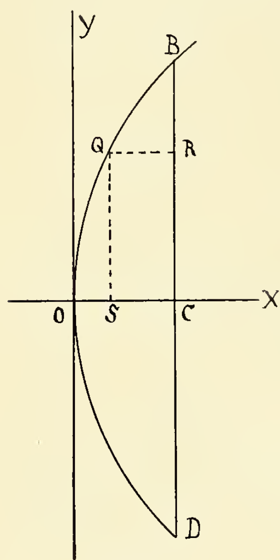


Fig. 8.

Zij $BQOD$ de vorm van de snaar in toestand van afwijking. Het midden zij 0. Ten opzichte van een coordinatensysteem gaande door O, waarbij de y-as de parabool in het punt O raakt, wordt de snaarvorm voorgesteld door de vergelijking:

$$y^2 = 2px.$$

Beschouwen wij een klein deel dy van de snaar in het punt Q gelegen, dan bedraagt de potentieele energie van dat deeltje

$$\frac{1}{2} HI \; QR \, dy .$$

Nu is $QR = h - x$ waarin h den maximalen uitslag OC van de snaar voorstelt, terwijl x de abscis van het punt Q is. Daar $x = \frac{y^2}{2p}$ krijgen wij dus voor de potentieele energie van het deeltje dy het bedrag:

$$\frac{1}{2} HI \left(h - \frac{y}{2p}\right)^2 dy .$$

Door deze uitdrukking te integreeren tusschen de grenzen O en $\frac{1}{2} l$, waarbij l de snaarlengte is, verkrijgen wij de halve potentieele energie van de snaar op het oogenblik dat deze zoo vér mogelijk uitgeweken is. De totale energie bedraagt dus:

$$E_{(pot.)} = 2 \times \frac{1}{2} \int_0^{\frac{1}{2}l} \left(h - \frac{y}{2p}\right)^2 dy = \frac{1}{3} lhHI .$$

Om de kinetische energie te berekenen gaan wij uit van de beweging die elk snaardeeltje maakt. Wij stellen deze beweging voor als een gedempte enkelvoudige slingerbeweging, met behulp van de uitdrukking:

$$S = A\,\varepsilon^{-\alpha t} \cos \omega t\,,$$

waarin S de plaats van het deeltje op ieder oogenblik ten opzichte van de lijn BD, A de maximale amplitude, α de dempingsconstante, ω de slingerfrequentie in 2π seconden voorstelt.

Beschouwen wij het deeltje dy in Q gelegen, dan is weder

$$A = QR = h - \frac{y^2}{2p}.$$

De snelheid op elk oogenblik bedraagt klaarblijkelijk:

$$v = \frac{ds}{dt} = -\left(h - \frac{y^2}{2p}\right)\{\omega \sin \omega t + \alpha \cos \omega t\}\, E^{-\alpha t}$$

welke uitdrukking op het oogenblik dat het deeltje dy door de nullijn gaat de waarde verkrijgt:

$$v_{max.} = -\left(h - \frac{y^2}{2p}\right)\omega\, \varepsilon^{-\frac{\pi\alpha}{2\omega}}.$$

In de uitdrukking voor de kinetische energie:

$$E_{(kin)} = \frac{1}{2}\, mv^2$$

kennen wij nu de snelheid v. De massa m van een deeltje dy van de snaar wordt uitgedrukt door

$$m = \pi r^2 g\, dy$$

waarin r de halve dikte, g de dichtheid van de snaar is. Wij krijgen dus nu de kinetische energie van het deeltje dy:

$$E_{(kin,\, dy)} = \frac{1}{2}\left(h - \frac{y^2}{2p}\right)^2 \omega^2\, \pi r^2 g\, \varepsilon^{-\frac{\pi\alpha}{2\omega}}\, dy.$$

Wordt deze uitdrukking geintegreerd over de halve snaarlengte en de uitkomst met 2 vermenigvuldigd, dan hebben wij de totale kinetische energie van de snaar op het oogenblik dat deze de nullijn passeert.

$$E_{(kin)} = 2\int_0^{\frac{1}{2}l} \frac{1}{2}\left(h - \frac{y^2}{2p}\right)^2 \omega^2 \pi r^2 g\, \varepsilon^{-\frac{\pi\alpha}{2\omega}}\, dy = \frac{4}{15}\,\pi r^2 g l \omega^2 h^2 \varepsilon^{-\frac{\pi\alpha}{2\omega}}$$

Deze waarde zou gelijk moeten zijn aan de waarde verkregen

voor de potentieele energie, indien de beweging ongedempt ware geweest. De demping maakte het bedrag van de kinetische energie te klein. Om het juiste bedrag te vinden moet de uitdrukking vermenigvuldigd worden met $\varepsilon^{\frac{\pi a}{2\omega}}$.

Bovendien moeten wij in aanmerking nemen, dat de uitdrukking van de potentieele energie in ergs is uitgedrukt. Dit moet dus ook geschieden met de kinetische energie, hetgeen den factor 1.0197 doet invoeren.

Wij krijgen ten slotte, na invoering van $N = \frac{\omega}{2\pi}$

$$\frac{1}{3} HIlh = 1.0197 \times \frac{4}{15} \pi r^2 g l \omega^2 h^2$$

en bijgevolg:

$$H = 32\,2 \frac{N^2 h \pi r^2 g}{I}$$

2de methode.

Het is mogelijk om den zijdelingschen druk op de snaar bij afgeweken stand op verschillende wijzen te berekenen. Hierboven hadden wij reeds de uitdrukking HIl daarvoor vermeld.

Uitgaande van de vroeger reeds besproken graphostatische constructie wijzen wij op het feit, dat de helling van de snaar in het aanhechtingspunt B overeenstemt met de helling van de lijn MC (zie fig. 4). Deze helling wordt nu gegeven eenerzijds door den tangens aan het aanhechtingspunt, dus door de grootheid $\frac{dy}{dx}$, en anderzijds door den tangens van de hoek CMO, dus door $\frac{CO}{OM}$.

Daar de tangens aan een punt van een parabool voorgesteld wordt door

$$\frac{dy}{dx} = \frac{y}{2x}$$

geldt voor het uiteinde van de snaar, waar $y = \frac{1}{2} l$ en $x = h$:

$$\frac{dy}{dx}(x = h) = \frac{l}{4h}.$$

Verder weten wij dat CO de halve totale zijdelingsche spanning, dus $\frac{1}{2} Z$, en OM de totale overlangsche spanning P voorstelt.

Wij krijgen dus

$$\frac{l}{4h}=\frac{2P}{Z} \text{ of } Z=\frac{8h}{l}P.$$

De overlangsche spanning kan bij een snaar bepaald worden met behulp van de in het handboek van KOHLRAUSCH (11de ed. p. 245) gegeven formule voor de trillingsfrequentie van een gespannen snaar:

$$N=\frac{1}{2l}\sqrt{\frac{9.81\,P}{p}}$$

waarin N de frequentie per seconde, l de lengte in meters, P de spanning en p het gewicht van 1 M. draad voorstelt. Wij verkrijgen hieruit voor de spanning:

$$P=\frac{4N^2l^2p}{9.81}.$$

Plaatsen wij deze waarde van P in de vergelijking voor den zijdelingschen druk, dan vinden wij:

$$Z=\frac{8h}{l}\,\frac{4N^2l^2p}{9\,81}$$

welke waarde mag gelijk gesteld worden aan den vroeger berekenden zijdelingschen druk:

$$Hl=\frac{8h}{l}\,\frac{4N^2l^2p}{9.81}.$$

Daar Hl den druk in dynen aangeeft, moet ook p, het gewicht van 1 M. snaar in dynen uitgedrukt worden, dus:

$$p=9.81\,\pi r^2 g.$$

Wij verkrijgen na deze substitutie ten slotte

$$H=\frac{32\,N^2h\pi r^2 g}{l}.$$

Mikrobiologie. — De Heer BEIJERINCK biedt eene mededeeling aan: „*Oxydatie van mangaancarbonaat door mikroben*".

Bij het uitvoeren van proeven over het nitrificatieproces, waarbij gebruik gemaakt werd van mangaancarbonaat als indicator van oxydatie, bleek, dat de nitrificeerende mikroben zelve deze oxydatie niet kunnen bewerken, maar daarbij werden andere organismen gevonden, die dit vermogen wel bezitten, en waarover ik het volgende wensch op te merken.

Wanneer men twee op elkander liggende schijven filtreerpapier, waartusschen een weinig manganocarbonaat gebracht is en die over-

goten zijn met een verdunde oplossing van chloorammonium en kaliumfosfaat, met tuingrond infekteert en bij omstreeks 25° C. bewaart, ziet men daarop na eenige dagen donkerbruine of zwarte vlekken ontstaan van een manganiverbinding.

De reakties, waardoor deze verbinding gekenmerkt is, zijn de stormachtige ontleding van waterstofsuperoxyd en de oxydatie van joodwaterstof onder afscheiding van jodium, welke reakties niet door mangaancarbonaat worden bewerkt.

In het mikroskopische veld ziet men, dat de nieuw gevormde manganiverbinding somtijds als een detritus is neergeslagen, in andere gevallen in den vorm van zwarte sferiten, die aan bruinsteen herinneren en zonder twijfel in hoofdzaak uit Mn_3O_4 of MnO_2 bestaan.

Bij het onderzoek der daarbij betrokken mikroben werden bakterien en verschillende schimmelsoorten als de oorzaak van het verschijnsel herkend.

Om deze organismen in een voor het onderzoek geschikten vorm te verkrijgen, bleek het 't beste, uitzaaisels van het op de papierschijven ontwikkelde materiaal te maken op platen, verkregen door agar op te lossen in water, waaraan, evenals aan het filtreerpapier behalve c.a. 1°/₀ mangaancarbonaat, 0,05°/₀ kaliumfosfaat en 0.05°/₀ chloorammonium of evenzooveel nitraat waren toegevoegd. Zulke platen zijn, bij een goede verdeeling van het carbonaat, papierwit. Kultiveert men daarop de oxydeerende mikroben, dan vormen de bakterien, vooral tegen den glaswand een donkerbruin korrelig neerslag, terwijl de schimmelsoorten groote zwarte vlekken voortbrengen, waarbij zich in den agar „bruinsteensferieten" afzetten die somtijds tot $^3/_{10}$ millimeter middellijn aan kunnen groeien en dan voor het bloote oog zichtbaar zijn.

Wat de bakterien betreft, hierbij blijft de manganiverbinding meestal diffuus in de omgeving der kolonien verspreid, zonder als duidelijke sferieten neer te slaan. Wel wordt daarbij waargenomen dat er in de bruine vlekken, die na eenige weken een of twee cM. middellijn bereiken kleine korrels worden afgezet, maar deze blijken te bestaan uit klompen van bakterien, die in een bruine of zwarte kapsel of huid van „bruinsteen" zijn ingesloten. De ingekapselde bakterien hebben de gedaante van zeer fijne korte staafjes, de in de bruine vlekken vrij voorkomende individuen bezitten mikrokokvorm.

Met veel moeite heb ik van deze bakteriën reinkulturen verkregen op agarplaten, waarin 0.05°/₀ à 0.1°/₀ manganolaktaat aanwezig was. Hierop ontstaan langzamerhand uiterst kleine ingekapselde koloniën, die, na fijnwrijven, uit zeer fijne, snel bewegende staafjes blijken te

bestaan, terwijl de bruine kapselwand weer de gewone mangaanreakties geeft.

De agar alleen bleek voor deze bakteriën wel het beste voedsel te zijn. Het genoemde gehalte aan mangaanlaktaat, werd nog juist verdragen ; op kultuurgronden rijker aan organisch voedsel werd geen ontwikkeling waargenomen. Ontbreken echter de organische stoffen in de kultuurmediën geheel, dan kunnen deze bakteriën het mangaancarbonaat niet oxydeeren. Hoezeer zij, naar mijne meening, naverwant zijn met het nitraatferment, zijn zij niet in staat nitrieten in nitraten te veranderen ; ook kunnen zij ammoniakzouten niet tot nitrieten oxydeeren.

Van het door MOLISCH opgestelde geslacht *Siderocapsa* [1]) onderscheiden zij zich door hun bewegelijkheid.

De schimmelsoorten, die het manganocarbonaat tot „bruinsteen" oxydeeren en die eveneens op de filtreerpapierplaten zeer gemakkelijk uit tuingrond kunnen verkregen worden, ontwikkelen zich evenals de „bruinsteenbakteriën", goed op agarplaten, die niets als mangaancarbonaat en wat minerale zouten bevatten. Op zuivere agar, zonder mangaancarbonaat, ontwikkelen zij zich ook, maar minder snel, *zoodat het carbonaat blijkbaar als voedsel dienst doet.*

Op vleeschbouillon en op moutextractplaten groeien zij eveneens zeer goed, echter langzamer dan gewone schimmels en verliezen daarop hun karakteristieke eigenschappen geheel.

Zij kunnen echter ook op allerlei andere kultuurbodems gekweekt worden, waarop zij veel mycelium voortbrengen, somtijds ook fructificeeren, maar alleen dàn het toegevoegde mangaancarbonaat oxydeeren, indien de concentratie der opgeloste organische voedselstoffen gering is.

Deze schimmels behooren tot zeer verschillende afdeelingen der Fungi, maar het schijnt dat zij alle echte humusbewoners zijn. Zoo heb ik soorten gevonden van de geslachten *Botrytis, Sporocybe, Trichocladium* en vooral van *Mycogone,* die ik reeds lang kende als algemeen voorkomende schimmels van vruchtbaren tuingrond. Zooals te verwachten was kwamen daarbij ook nieuwe vormen aan het licht, waaronder een nieuwe *Mycogone*-soort, met tetraëdrisch gerangschikte bruine sporen tetraden, die in den tuin van het Laboratorium voor Mikrobiologie algemeen is.

Iets nader onderzocht ik een *Papulospora,* die ik *P. manganica* en een *Sporocybe,* die ik wegens de algemeenheid daarvan op het filtreerpapier *S. chartoikoon* zal noemen.

---

[1]) Die Eisenbakterien, S. 10, Jena 1910.

De *Papulospora* komt na overeen met *P. sepedonioides* PREUSS [1]), maar verschilt toch in eenige opzichten van de beschrijving die SACCARDO [2]) er van geeft. Het zeer fijne mycelium blijft in het subtraat, brengt slechts uiterst korte hyphen voort, die een klein sporenkopje dragen, dat juist in de oppervlakte van den kultuurbodem blijft en bij het mikroskopeeren gemakkelijk in de langwerpige sporen uiteenvalt. Kultiveert men deze sporen in verdunde bouillon, dan vormen zij een fijn, vertakt, veelcellig mycelium, dat alleenstaande, door kortere of langere hyphen gedragen sporen voortbrengt, en dat geheel voldoet aan de beschrijving van het geslacht *Monosporium* der literatuur.

Op agarmangaancarbonaatplaten uitgezaaid, bij 25 à 30°, geven de sporen reeds na een paar dagen een zeer fijn, sterk vertakt mycelium, spoedig gevolgd door bruinkleuring van de omgeving.

Weldra zetten zich in het bruine veld sferiten af, die eerst bruin zijn en langzamerhand pikzwart worden. Kultiveert men op agar, omstreeks $^1/_{10}$ % mangaanlaktaat bevattend, dan ontstaan de sferiten later en zijn aanvankelijk kleurloos, maar worden ten slotte eveneens zwart. Behalve als sferiten, wordt de manganiverbinding ook als een bruinzwart neerslag tegen de myceliumdraden afgezet. Reeds het feit, dat de sferiten ongekleurd kunnen zijn, bewijst dat zij nog iets anders moeten bevatten dan bruinsteen alleen, en voorzichtige oplossing in zwavelzuur van de zwarte stof levert dan ook altijd een bolvormig substraat, waaraan de bruinsteen gebonden was.

De sferiten herinneren daardoor sterk aan de door HARTING in 1872 [3]) beschreven calcosferiten van de schelpen en de eierschalen, alsmede aan de kunstmatig in gelatine of eiwit neergeslagen sferiten van calcium carbonaat, die alle bestaan uit een organische stof, waarin calciumcarbonaat of calciumfosfaat of beide zijn afgezet. HARTING meent dat deze stof, ingeval de sferiten zich in gelatine vormen, van de gelatine zelve chemisch verschilt en geeft daaraan den naam van „calcoglobuline". Iets dergelijks geldt dus blijkbaar ook voor de in agar gevonden bruinsteensferiten van *Papulospora*. De afzetting van

---

1) ENGLER's Pflanzenfamilien, Bd. 1, Abt. 1 S. 428, Fig. 221 D.

2) SACCARDO, Sylloge fungorum, Bd. 4, Pag. 59, 1885.

3) Recherches de morphologie synthétique (Acad. Royale dessciences Néerland). Amsterdam, v. D. POST 1872. Buitengewoon fraaie sferiten van ijzerfosfaat kan men verkrijgen door in gelatine ferroamoniumsulfaat te laten diffundeeren tegen natriumfosfaat. Ook zij bestaan uit een bolvormig organisch substraat, waarin het ijzerzout is afgezet. Wijlen Prof. VAN 'T HOFF, die deze sferiten, lang geleden, voor mij onderzocht heeft, kwam tot het besluit, dat het ijzerfosfaat daarin voorkomt als ultramikroskopische kristalnaalden of trichiten, behoorende tot het monocline stelsel, uitstralende van het middelpunt en in schalen gerangschikt.

de sferiten in de agar kan maanden achtereen voortgaan, zoodat de schimmel op den genoemden kultuurbodem blijkbaar geen schadelijke stofwisselingsprodukten voortbrengt. Daarbij doet zich het feit voor, dat deze afzetting periodisch is. Aanvankelijk meende ik dat bij deze periodiciteit het licht is betrokken, maar de ringvorming blijkt ook in het duister te geschieden, zoodat het verschijnsel overeen schijnt te komen met de afzetting van de diffusieringen van LIESEGANG, die bijvoorbeeld worden gevormd, wanneer zilvernitraat in platen van chromaatgelatine diffundeert, waarbij het zilverchromaat in ringen neerslaat, van elkander gescheiden door ringen zonder zilverchromaat.

Vraagt men naar de wijze, waarop de mangaanverbinding uit het margaancarbonaat ontstaat, dan schijnt te blijken, dat dit zoowel in als buiten de myceliumdraden moet kunnen plaats hebben. Dat dit werkelijk in de cellen, of tenminste in de celwanden kan geschieden, leert de sterke ophooping juist in den celwand en dit is ook geheel in overeenstemming met het karakter van voedselstof van het carbonaat, waarop boven is gewezen. De aangroei der sferiten heeft echter op een wijze plaats, die aanleiding geeft tot het vermoeden, dat zich tot op vrij grooten afstand der schimmeldraden in den agar een oxydeerend werkend agens verspreidt, dat in staat is op het carbonaat de luchtzuurstof over te dragen. Ik leid dit af uit het feit, dat de sferitenvorming meestal plaats vindt te midden van den sneeuwwit blijvenden mangaancarbonaatgrond, terwijl ik meen, dat indien het zich afzettende zwarte oxyd afkomstig ware van het tamelijk ver verwijderde mycelium, de weg daartusschen bruingekleurd zou moeten zijn door een oplossing van dat oxyd. Ik moet evenwel opmerken, dat zoodanige gelijkmatige bruinkleuring bij *Sporocybe chartoikoon* werkelijk kan voorkomen, en verder dat het mij niet is gelukt om door oxydase en peroxydase van verschillenden oorsprong, waaraan men bij de genoemde afstandsreaktie het eerst zou denken, mangaancarbonaat te oxydeeren. Dat peroxydase daarbij niet betrokken kon zijn liet zich verwachten, want bij de inwerking daarvan moet waterstofsuperoxyd voorhanden zijn, dat de manganiverbinding onmiddellijk reduceert.

Maar dat deze oxydatie ook niet door oxydase bewerkt wordt, was niet te voorspellen.

In dit verband wensch ik nog op te merken, dat het vochtige, uit manganosulfaat met natriumcarbonaat geprecipiteerde manganocarbonaat door mij als een dunne brei in stopflesschen onder water bewaard wordt, teneinde het steeds voor proeven gereed te hebben, waarbij het, zonder eenige voorzorg jaren lang wit blijft, terwijl ook mijn mangaancarbonaatagarplaten maanden, ja, meer dan een

jaar lang, bij vrije luchttoetreding onveranderd blijven. De opgave, die men in sommige chemische handboeken vindt, dat dit lichaam reeds aan de lucht oxydeert, vereischt dus nadere omschrijving der omstandigheden, waarbij die oxydatie is waargenomen, bijv. bij sterk indrogen boven een BUNSEN-vlam of bij aanwezigheid van alkalische dampen.

Tot de organische stoffen, die het mangaancarbonaat kunnen oxydeeren, behoort het chinon. Vorming van sferiten heb ik daarbij echter niet opgemerkt en er is niet de minste grond voorhanden om aan te nemen, dat de beschreven schimmels en bakteriën deze stof, die gemakkelijk aan de kleur kenbaar is, zouden voortbrengen. Indien het dus verder mocht blijken, dat de bruinsteenschimmels werkelijk een buiten de cellen oxydeerend werkende stof voortbrengen, laat zich nu reeds zeggen, dat die stof geen oxydase en geen chinon zal kunnen zijn.

Uit het voorafgaande ziet men, dat aan de oxydatie van het mangaancarbonaat door mikroben, verschillende vragen verbonden zijn, die waard zijn verder onderzocht te worden, vooral in verband met de omzettingen, die deze zeer algemeene mikroben in den grond moeten veroorzaken.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN doet, mede namens den Heer W. D. HELDERMAN een meedeeling: „*De Allotropie van Kadmium. I.*"

1. In de meedeeling van een van ons beiden (C.) met den Heer A. L. TH. MOESVELD[1]), waarin werd aangetoond, dat bismuth bij 75° in een allotrope (enantiotrope) modifikatie kan overgaan, werd er reeds op gewezen, dat de verhandeling, door MATTHIESSEN en VON BOSE in 1862 over het elektrisch geleidingsvermogen van metalen gepubliceerd, zekere aanwijzingen bevatte, die het vermoeden rechtvaardigden, dat ook andere elementen, bij welke het optreden van allotrope toestanden tot dusverre niet bekend is, dit verschijnsel vertoonen. Nu vindt men in die verhandeling van MATTHIESSEN en VON BOSE op de plaats, waar zij hunne metingen aan het Kadmium beschrijven: „Die nach mehrtägigen Erhitzen auf 100° erhaltenen Veränderungen in der Leitungsfähigkeit der Drähte, sind unglücklicher Weise verloren gegangen. Es mag bemerkt werden, dass die Veränderungen sehr gering waren und dass eine Abnahme in der Leitungsfähigkeit stattfand". En eenige regels verder: „Wenn reines

[1]) Deze Verslagen **22**, 249 (1913).

Kadmium über 80° C. erhitzt wird, so wird es äusserst spröde, ja es kann sogar in einem heissen Mörser mit der grössten Leichtigkeit gepulvert werden. Wir würden die Bestimmungen der Drähte nicht haben ausführen können, wenn sie nicht überfirnisst gewesen wären, da sie sonst durch das Bewegen des Oeles beim Umrühren [1]) in Stücke zerfallen wären. Es ist bemerkenswert, dass diese Aenderungen in der molekularen Beschaffenheit der Drähte nicht irgend erheblich in der Leitungsfähigkeit sichtbar wird."

2. Deze opmerkingen zijn voor ons aanleiding geweest te onderzoeken, of Kadmium, dat tot dusverre slechts in een enkelen vorm bekend was, in staat is allotrope modifikaties te vormen.

Onze ervaringen, bij de studie van het tin en het bismuth opgedaan, omtrent de buitengewoon sterke vertragingsverschijnsels, die metalen zoowel boven als beneden hun overgangspunt (zelfs bij hooge temperaturen) kunnen vertoonen, hebben ons ook hier den weg gewezen. Trouwens, die vertragingen zijn zonder twijfel als een der redenen te beschouwen, dat de allotropie der genoemde metalen, die ook in de techniek een belangrijke rol spelen, eerst zoo laat is ontdekt.

Vooruitloopend op onze resultaten bij het Kadmium, zij er reeds thans op gewezen, dat geheel hetzelfde in dit geval kan worden gezegd: Kadmium levert bij 65° C. een allotropen (enantiotropen) vorm en het de zijn buitengewoon sterke vertragingsverschijnsels, die het bestaan der allotropie tot dusverre aan het oog van de vele onderzoekers hebben onttrokken, die, in welke richting dan ook, dit metaal hebben bestudeerd.

3. Wij hebben ons onderzoek tot dusverre langs twee wegen uitgevoerd: 1°. pyknometrisch en 2°. dilatometrisch.

1. *Pyknometrisch onderzoek.*

De bijzonderheden zullen in onze uitvoerige verhandeling in de Zeitschrift für physikalische Chemie worden meegedeeld. Hier worde er slechts op gewezen, dat wij een reeds vroeger beschreven model van pyknometer gebruikt hebben (inh. 25 cc.), alsmede thermometers waarop 0.01 graad gemakkelijk kon worden afgelezen. Deze laatste waren gekontroleerd met een standaard van de Phys. Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg—Berlin. Als pyknometervloeistof hebben wij uitgekookt water (een enkelen keer, ter kontrole, paraffineolie gebruikt. En werden steeds bepalingen in duplo (met 16 à 30 gram metaal) uitgevoerd, die geen enkelen keer meer dan drie eenheden der derde

[1]) De draden werden in een oliebad verwarmd.

decimaal onderling verschilden. Het gebruikte kadmium was van KAHLBAUM te Berlijn afkomstig (z.g. „Kadmium-Kahlbaum"). Sporen van vreemde metalen (in 100 gr. materiaal) konden niet worden aangetoond. Het kadmium hadden wij ontvangen in 2 zendingen, in den vorm van platte staven. Die zendingen zullen wij met K_1 en K_2 aanduiden.

Voor K_1 hebben wij $d\frac{25^\circ}{4^\circ}$: 8,635; 8,632; 8,633; 8,633 in onafhankelijke bepalingen gevonden, telkens met nieuwe hoeveelheden. Dus gemiddeld **8,633**.

Voor K_2 bleek $d\frac{25^\circ}{4^\circ}$ te zijn: 8,641; 8,644; 8,642, dus gemiddeld **8,643**.

4. Na verhitting van het metaal K_1 op 150° gedurende 95 uren in een drogen, zuurstofvrijen kooldioxyde-stroom werd gevonden:

$$d\frac{25^\circ}{4^\circ}\ 8.630 \quad \text{en} \quad 8.633$$

de dichtheid was door die verwarming dus *niet* veranderd.

5. Daar echter de mogelijkheid bestond, dat men een overgangspunt gepasseerd was, maar dat ook bij het kadmium vertragingen optraden, gelijk wij die bij het bismuth hebben leeren kennen, werd nu een zekere hoeveelheid van K_2 $\left(d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 8.643\right)$ gedurende 3 dagen en 3 nachten in aanraking met een kadmiumsulfaatoplossing op ruim 100° verwarmd.

Nu werd de kolf met zijn inhoud snel op nul graden afgekoeld („abgeschreckt"). Na afwasschen met water, verdund zoutzuur (beide afgekoeld) verwijdering van het zuur met afgekoeld water, en daarop volgend wasschen met alkohol en aether, werd het metaal snel bij 30° gedroogd. Twee nieuwe pyknometerbepalingen bij 25° leverden als resultaat:

$$d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 8.633 \ \text{(en 8.633)}$$

Er is dus thans bij 100° een verandering ingetreden, die het spec. gew. van het metaal (bij 25° gemeten) 10-eenheden in de derde decimaal verlaagt, een waarde, die blijkens onze duplobepalingen ver buiten de fout der waarneming valt.

6. Teneinde na te gaan, of ook bij temperaturen lager dan 100° het spec. gewicht veranderde, hebben wij het metaal, dat nu bij 25° het spec. gew. 8.633 (8.633) vertoonde, wederom in een kadmiumsulfaatoplossing gebracht en het geheel gedurende 14 uren

op 60 à 70° verwarmd. Na die verwarming werd, na „abschrecken” wasschen en droogen van het materiaal op de boven beschreven wijze, gevonden:

$$d\frac{25^0}{4^0}\ 8.620.$$

Bij 60 à 70° was dus een afneming der dichtheid van 11-eenheden der derde decimaal ingetreden.

7. De proef in § 6 beschreven, werd nu met het metaal, welks $d\frac{25^0}{4^0}$ 8.620 bedroeg, herhaald bij 40° (gedurende 24 uur). Het resultaat was:

$$d\frac{25^0}{4^0}8.642 \text{ en } 8\ 643.$$

De dichtheid (bij 25°) was dus na verwarming bij 40° *toegenomen* en wel 22-eenheden der derde decimaal.

8. Nogmaals werd de proef, in § 6 beschreven, uitgevoerd met het metaal, welks $d\frac{25^0}{4^0}$ nu 8.642 à 8.643 bedroeg. (zie § 7).

Na 24 uur verwarmen op 60 à 70° onder een kadmiumsulfaatoplossing en daarop volgend „abschrecken”, wasschen enz. werd thans gevonden:

$$d\frac{25^0}{4^0}\ 8.631 \text{ en } 8.633.$$

Er is dus bij 60 à 70° weder een *daling* (10-eenheden der derde decimaal ingetreden.

9. Uit de proeven, in § 5—8 beschreven, volgt, dat wij tusschen 40° en 70° een overgangstemperatuur gepasseerd zijn.

10. Met het doel die overgangstemperatuur nauwkeurig te bepalen, hebben wij het metaal onderworpen aan een

2. *Dilatometrisch onderzoek.*

Teneinde eventueel optredende volumeveranderingen van het onderzochte metaal binnen niet te lange tijden met zekerheid te kunnen waarnemen, hebben wij gebruik gemaakt van 360 gram kadmium (K_2 zie blz. 422).

Het gefreesde metaal werd gedurende 24 uren in aanraking met een kadmiumsulfaatoplossing verwarmd (Temp. 101°, koeler met terugvloeiing) daarna in ijs „abgeschreckt” en behandeld zooals boven is beschreven ter verwijdering van het aanhangende zout. De dilatometer werd behalve met dit metaal gevuld met paraffineolie, die gedurende eenige uren bij ± 200° onder drukvermindering met metal-

lisch kadmium in aanraking was geweest. Gasontwikkeling had na dien tijd niet plaats.

Ten einde verder zoo weinig mogelijk van die olie te kunnen gebruiken, welker thermische uitzetting de waarnemingen bemoeilijkt, werd de vrij gebleven ruimte van den dilatometer zooveel mogelijk met zeer kleine massieve glazen kogeltjes aangevuld.

11. Een speciale elektrisch verhitte thermostaatinrichting, welke wij later uitvoeriger zullen beschrijven, heeft ons in staat gesteld de temperatuur, bij welke de dilatometeraflezingen plaats vonden, steeds binnen twee duizendste graad dezelfde te doen zijn. (Aflezing met thermometers volgens Beckmann). Gelijk zal blijken, wordt aldus de dilatometer voor onderzoekingen als deze, tot een precisie-instrument. Op deze wijzen werden de waarnemingen verkregen, die de volgende tabellen bevatten. [1])

TABEL I.

Temperatuur	Duur der waarnemingen in uren.	Verandering van den stand v.d. meniscus in mm.	Verandering in mm. per uur
49°60	10½	— 1500	— 140
59.60	5	— 233	— 46
60.45	3½	— 66	— 19
62.40	9½	— 74	— 8
64.90	4	0	0
66.90	16½	+ 53	+ 3
84.40	6	+ 267	+ 44

Tenslotte werden met een nieuwe vulling de volgende aflezingen gedaan:

TABEL II.

Temperatuur	Duur der waarnemingen in uren	Verandering van den stand v.d. meniscus in mm.	Verandering in mm. per uur
62°.4	5½	— 246	— 44
64.7	9	— 59	— 7
64.8	15	— 57	— 4
65.0	4½	+ 32	+ 7

[1]) De horizontaal omgebogen kapillair van den dilatometer had een doorsnede van 1 mm.

Het overgangspunt is dus op 0°.1 graad vastgesteld op **64.°9**.

12. Terwijl wij later op den samenhang der beschreven verschijnsels met een aantal tot dusverre niet verklaarde waarnemingen uit de literatuur zullen terugkomen, worde er hier reeds op gewezen, dat de sterke uitzetting, die het kadmium bij zijn overgang in een specifiek lichtere modifikatie ondergaat (boven 64.°9) het door MATTHIESSEN en VON BOSE beschreven uit elkaar vallen hunner kadmiumdraden bij 80° geheel verklaart.

13. Nadere bijzonderheden en konklusies, zoo ook de waarden der spec. gewichten der zuivere kadmium-modifikaties hopen wij binnenkort te kunnen meedeelen.

Utrecht, Oktober 1913. VAN 'T HOFF-Laboratorium.

Sterrenkunde. — De Heer DE SITTER doet eene mededeeling: *„Over de onveranderlijkheid van de snelheid van het licht."*

In mijne mededeeling van Februari van dit jaar (Verslagen, Deel **21** blz. 1188) toonde ik aan, dat het bestaan van spectroscopische dubbelsterren, wier beweging de wetten van KEPLER volgt, in strijd is met de lichttheorie van RITZ, en in overeenstemming met die van LORENTZ.

Naar aanleiding van deze mededeeling is door de HH. P. GUTHNICK [1]) en E. FREUNDLICH [2]) de vraag aan de orde gebracht of ook niet de lichtsnelheid van de beweging der lichtbron afhankelijk kan zijn zonder dat die afhankelijkheid, als bij de emissietheorie, bestaat in een eenvoudige samenstelling der beide snelheden. Stelt men b.v. om de eenvoudigste aanname te nemen:

$$v = c + \varkappa u,$$

waar v de snelheid van het licht is, uitgezonden door een bron die de snelheid u heeft, dan wordt nu de vraag niet meer of $\varkappa = 0$ is zooals de gewone theorie leert, dan wel $\varkappa = 1$, zooals in de emissietheorie (RITZ), maar welke de grootste waarde van $\varkappa$ is, die nog toegelaten kan worden.

In de notatie van mijne vroegere mededeeling wordt dan

$$\alpha = \varkappa \frac{\Delta}{c^2}.$$

Neemt men als ware baan een cirkelbaan, dan is dus de vergelijking (1):

---

[1]) Astronomische Kriterien für die Unabhängigkeit der Fortplanzungsgeschwindigkeit des Lichtes von der Bewegung der Lichtquelle, Astr. Nachr. 4670 (**195**, 265).

[2]) Zur Frage der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit, Physik. Zeitschr. **14**, 835.

$$u = u_0 \cos \frac{2\pi}{T} (t - t_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1$$

Als $\varkappa$ zeer klein is vindt men dan voor de vergelijking (2) de benaderde uitdrukking

$$u = u_0 \cos \left[\frac{2\pi}{T} (\tau - \tau_0) + \varkappa \frac{2\pi}{T} \frac{u_0 \Delta}{c^2} \cos \frac{2\pi}{T} (\tau - \tau_0) \right], \quad . \quad . \quad (2)$$

waar natuurlijk u, u_0, c, Δ, τ en T alle in dezelfde eenheden (b.v. K. M. en sec.) moeten uitgedrukt zijn. Er zal dus in de waargenomen snelheden een schijnbare excentriciteit optreden, waarvan de waarde is

$$e = \varkappa \frac{\pi}{T} \frac{u_0 \Delta}{c^2}.$$

Deze stelt zich samen met de ware, en is daarvan door de waarnemingen niet te scheiden.

Het is nu gemakkelijk een bovenste grens voor $\varkappa$ aan te geven. Nemen wij b.v. een goed bekende ster als β Aurigae.

De waarnemingen leveren

$$p = 0''.014 \quad e = 0.005 \quad u_0 = 110 \quad T = 3.96 \text{ dagen.}$$

Neemt men nu als grootste waarde voor de parallax p en de excentriciteit e, die nog niet met de waarnemingen in strijd zijn

$$p < 0''.05, \quad \text{dus} \quad \Delta > 65 \text{ lichtjaren,}$$

$$e < 0.015,$$

dan vindt men

$$\varkappa < 0.002.$$

De kleinste waarden voor de bovenste grens worden natuurlijk geleverd door de sterren met de kleinste parallaxen. Van de meeste spectroscopische dubbelsterren is helaas de parallax nog onbekend, en is het dus niet mogelijk een getallenwaarde aan te geven, hoewel het als zeker mag worden aangenomen dat die in de meeste gevallen nog kleiner zou worden dan de boven gevondene.

Naschrift. Bij de discussies in de vergadering werd de opmerking gemaakt (door den Heer KORTEWEG), dat het wel kon zijn dat β Aurigae toevallig een ware excentriciteit bezat, die de schijnbare, door de beweging voortgebrachte juist ophief. Deze opmerking is natuurlijk volkomen juist. Was b.v. die ware excentriciteit $e = 0.90$ (wat juist voor β Aurigae buitengewoon onaannemelijk is wegens de waarschijnlijke groote afmetingen der beide componenten in vergelijking met den onderlingen afstand), dan zou men vinden [met $p = 0''.05$, en er van af ziende dat voor zoo groote e de boven gegeven benaderde formule niet meer geldig is] $\varkappa = 0.12$. Kende men dus slechts deze éene ster, zoo zou dit als bovenste grens

moeten genomen worden. Echter zijn er een groot aantal sterren bekend met groote u_0, wier waargenomen excentriciteit nul of zeer klein is. Hieronder zijn er zeker vele die een zeer kleine parallax hebben, en het is absurd aan te nemen dat deze alle juist die ware excentriciteit en ligging van het periastron zouden bezitten, die noodig is om voor een waarnemer op de aarde de schijnbare excentriciteit op te heffen.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan van den Heer F. E. C. SCHEFFER: *„Over het systeem hexaan-water"*.

(Mede aangeboden door den Heer HOLLEMAN).

1. In de 17e bijdrage [1]) tot de theorie der binaire mengsels heeft Prof. VAN DER WAALS aangetoond, dat de verschijnselen, welke optreden, wanneer de samenstelling der dampphase bij driephasendruk ligt tusschen die der beide coexisteerende vloeistofphasen, kunnen worden afgeleid uit den reeds vroeger in fig. 43 van de 14e bijdrage [2]) geteekenden loop der plooipuntskromme. In deze T-x projectie vertoont de plooipuntslijn twee minima en één maximum; het minimum P_{ab} en het maximum P_{cd} zijn heterogene dubbelplooipunten, liggen derhalve in het bedekte gebied en komen overeen met keerpunten in de P-T projectie. Het andere minimum, in fig. 43 door Q_2 aangegeven, is een homogeen dubbelplooipunt en kan zoowel in het stabiele als in het bedekte gebied optreden. Op de plooipuntskromme komen verder twee punten voor, welke de hoogste, resp. laagste temperatuur aangeven, waarbij driephasenevenwicht kan bestaan. Deze beide punten, de kritische eindpunten, welke stabiele toestanden aangeven, moeten in fig. 43 liggen op de takken AP_{cd}, resp. BP_{ab}.

Terwijl de verschillende ligging van het laagste kritisch eindpunt op den tak BP_{ab} geen principieele wijziging veroorzaakt in de verschijnselen, doen zich met betrekking tot de ligging van het hoogste kritisch eindpunt drie mogelijkheden voor, welke tot onderscheiding van drie verschillende gevallen aanleiding geven; het eindpunt van den driephasendruk kan immers òf links (Type 1), òf rechts (Type 3) van het minimum op de plooipuntslijn liggen, òf het kan er juist mee samenvallen (Type 2). Dit laatste geval, waarmede fig. 43 cor-

[1]) Deze Verslagen. December 1911, p. 654.

[2]) Deze Verslagen. Maart 1909, p. 870.

respondeert, kan als de overgang tusschen de beide vorige beschouwd worden.

Van het type 3 bezitten wij een voorbeeld in het systeem aether-water. Voor de bijzonderheden, welke zich bij dit systeem voordoen zij naar mijne publicatie in deze Verslagen [1]) en naar de 21e bijdrage van Prof. VAN DER WAALS verwezen [2]).

De kans van het voorkomen van type 2 schijnt uit den aard der zaak zeer gering; toch is het zeer goed mogelijk, dat verder onderzoek ons een systeem zal doen kennen, waar de afstand tusschen het minimum van de plooipuntslijn en het eindpunt der driephasenlijn zóó gering is, dat deze kleiner is dan de waarnemingsfouten. Dan zullen wij zoo'n systeem noodgedwongen tot type 2 moeten rekenen. En dat de kans op eene dergelijke ligging misschien niet zoo gering is, als men op het eerste gezicht zou denken, blijkt uit mijn onderzoek van het systeem aether-water, waar zich twee soortgelijke overgangen voordoen. In dit stelsel is de afstand tusschen de punten Q_2 en A (zie fig. 43 van de 14e bijdrage van Prof. VAN DER WAALS) zóó klein, dat het mij niet mogelijk was uit te maken of het minimum der plooipuntskromme in de figuur voorkomt, op de as ligt of even buiten de figuur zou worden gevonden. Evenzoo bleek, dat in het kritisch eindpunt de hellingen in de P-T projectie van driephasenlijn en plooipuntskromme zóó weinig verschillen, dat men ook hier practisch met een overgangsgeval te maken heeft.

Van het type 1 was tot nu toe geen voorbeeld bekend. In de 17e bijdrage heeft Prof. VAN DER WAALS dit geval dan ook slechts kort aangeduid en in fig. 51 een P-T projectie aangegeven, welke met dit geval correspondeert, maar de uitvoerige bespreking achterwege gelaten, vooral ook omdat dit geval groote complicaties meebrengt. Het is mij nu echter gelukt een voorbeeld van dit type te vinden in het systeem hexaan-water, waarvan ik de bijzonderheden in de volgende bladzijden wil beschrijven.

2. Met synthetisch bereid hexaan van KAHLBAUM werd zonder verdere zuivering de dampspanningslijn bepaald en de driephasenlijn met eene groote hoeveelheid water (47 mol $^0/_0$ H_2O). Voor de vulling van de proefbuis werd hierbij, evenals bij het definitieve onderzoek, gebruikt gemaakt van den toestel, welke ik in mijne verhandeling over het systeem aether-water heb beschreven [3]). Voor het hexaan werden de volgende waarden gevonden: $t_k = 235,3$, $P_k = 30,1$ atm.

[1]) Deze Verslagen. Sept. 1912, p. 437.

[2]) Deze Verslagen. October 1912, p. 615.

[3]) Deze Verslagen. Sept. 1912 p. 439, 440 en fig. 1.

voor het kritisch eindpunt $t_k = 222{,}3$, $P_k = 51{,}95$. Uit deze gegevens bleek, dat de driephasendruk hooger ligt dan de dampspanning van beide componenten (bij dezelfde temperatuur) en dat derhalve hoogstwaarschijnlijk de samenstelling van den damp tusschen die der coexisteerende vloeistofphasen ligt. Of wij hierbij echter met type 1 of 3 te maken hebben, kon uit deze waarnemingen nog niet worden afgeleid.

Alvorens nu tot een nauwkeurig onderzoek over te gaan, heb ik het hexaan op de volgende wijze gezuiverd. Eene fractionneering van het hexaan leverde eene vrij groote middenfractie van het kookpunt 68.9° (traject 0.1°); $t_k = 234.55$; $P_k = 30.1$. Alleen de kritische temperatuur was door deze fractionneering derhalve merkbaar veranderd.

Hierop werd het hexaan met natrium aan een opstijgenden koeler gedurende 30 uren verhit, vervolgens met een zwavelzuur-salpeterzuur-mengsel geschud, driemaal met sterke kali, viermaal met water gewasschen, op kaliumhydroxyd gedroogd en daarna gefractionneerd. Herhaalde fractionneering, de laatste maal van phosphorpentoxyd leverde eene groote fractie, welke binnen 0.05° overging. Kookpunt 69.0°. Voor dit aldus gezuiverde hexaan werd gevonden:

$$\underline{t_k = \mathbf{234.6} \quad ; \quad P_k = \mathbf{30.15}.}$$

Het druktraject bij isotherme condensatie, ongeveer 10 graden beneden de kritische temperatuur bepaald, bedroeg 0.1 tot 0.2 atmosfeer.

Met behulp van dit hexaan werd met een vrij groote hoeveelheid water (47 mol. $^0/_0$ H_2O) het kritisch eindpunt bepaald. Deze proef leverde:

$$\underline{t_k = \mathbf{222{,}05} \quad ; \quad P_k = \mathbf{52{,}05}.}$$

Deze waarden wijken slechts weinig af van die, welke met het ongezuiverde hexaan werden verkregen. Het stabiele deel der plooipuntskromme aan den hexaankant strekt zich dus uit over een traject van **21,9** atm. en **12,55°**.

3. Om de verschijnselen van de mengsels met groote hoeveelheid hexaan te leeren kennen heb ik, uitgaande van zuiver hexaan, mengsels bereid met opklimmende hoeveelheid water, tot ik het kritisch eindpunt bereikte. Van deze mengsels heb ik de begin- en eindcondensaties van de hexaanlaag bepaald. Van eene bepaling van het verdwijnen of optreden van de waterlaag heb ik hier, evenals bij mijn onderzoek van het systeem aether-water, moeten afzien, daar eene geringe hoeveelheid water hier weer onzichtbaar is. Deze bepalingen konden trouwens evenals vroeger worden gemist, daar de kennis daarvan voor het inzicht der verschijnselen onnoodig is. Is

er immers naast damp en hexaanrijke vloeistof geen waterrijke laag aanwezig, dan wijkt de druk af van den driephasendruk; is ze er wel, dan valt de druk op de voor alle mengsels gelijke driephasenlijn en omgekeerd kunnen wij uit het al of niet afwijken van den gevonden druk van de driephasenlijn, met groote overmaat water bepaald, concludeeren, of wij met een twee-, dan wel met een driephasenevenwicht te maken hebben. Tevens had ik in het waarnemen van één of meer punten van de driephasenkromme, wat bij bijna alle mengsels mogelijk was, indien de temperatuur slechts laag genoeg werd gekozen, een criterium van zuiverheid van de mengsels. De waarnemingen van deze driephasendrukken zijn in de onderstaande tabel 1 opgenomen en wijken nergens merkbaar van den driephasendruk van het mengsel met groote hoeveelheid water af.

In fig. 1 is de *P-T* projectie van de dampspanningslijnen van de componenten aangegeven, die van het hexaan door *AB*, die van het water door *CD*. Het kritisch punt *B* van het hexaan ligt hier toevallig in de onmiddellijke nabijheid der waterlijn, zoodat de vluchtigheid van beide componenten bij het kritisch punt van hexaan even groot is. De dampspanningslijn *CD* van het water moet naar hooger temperatuur verlengd gedacht worden tot het kritisch punt van water, dat volgens de nieuwste bepalingen uit de Deutsche Reichsanstalt bij 374° en 217.5 atm. ligt.[1]) De driephasenlijn is aangegeven door *EF*; ze ligt derhalve merkbaar hooger dan de dampspanningslijnen van beide componenten.

Op de plooipuntslijn *BF* zijn de kritische punten aangegeven van acht mengsels; in elk dezer plooipunten komen de vloeistof- en damptak van de doorsneden voor constante samenstelling samen. Van den damptak zijn gewoonlijk slechts een gering aantal punten bepaald, daar bij lage temperatuur het volume sterker zou moeten worden vergroot dan de proefbuis toeliet. De verdere voortzetting van de damptakken naar lagere temperatuur zou gerealiseerd kunnen worden door eene geringere vulling van de proefbuis, maar daardoor zou de fout in de samenstelling der mengsels tevens grooter worden. De onderzochte mengsels bevatten alle groote overmaat hexaan; het watergehalte varieert tusschen 0 en 27 mol. procenten, maar indien men bedenkt, dat het moleculairgewicht van hexaan bijna vijfmaal zoo groot is als dat van water en derhalve de grootste hoeveelheid water slechts ruim zeven gewichtsprocenten bedroeg en omdat het soortelijk gewicht van hexaan kleiner is dan water nog minder volumprocenten, dan blijkt, dat men, indien de fout in de samenstelling

[1]) Landolt Börnstein-Roth, Tabellen p. 447.

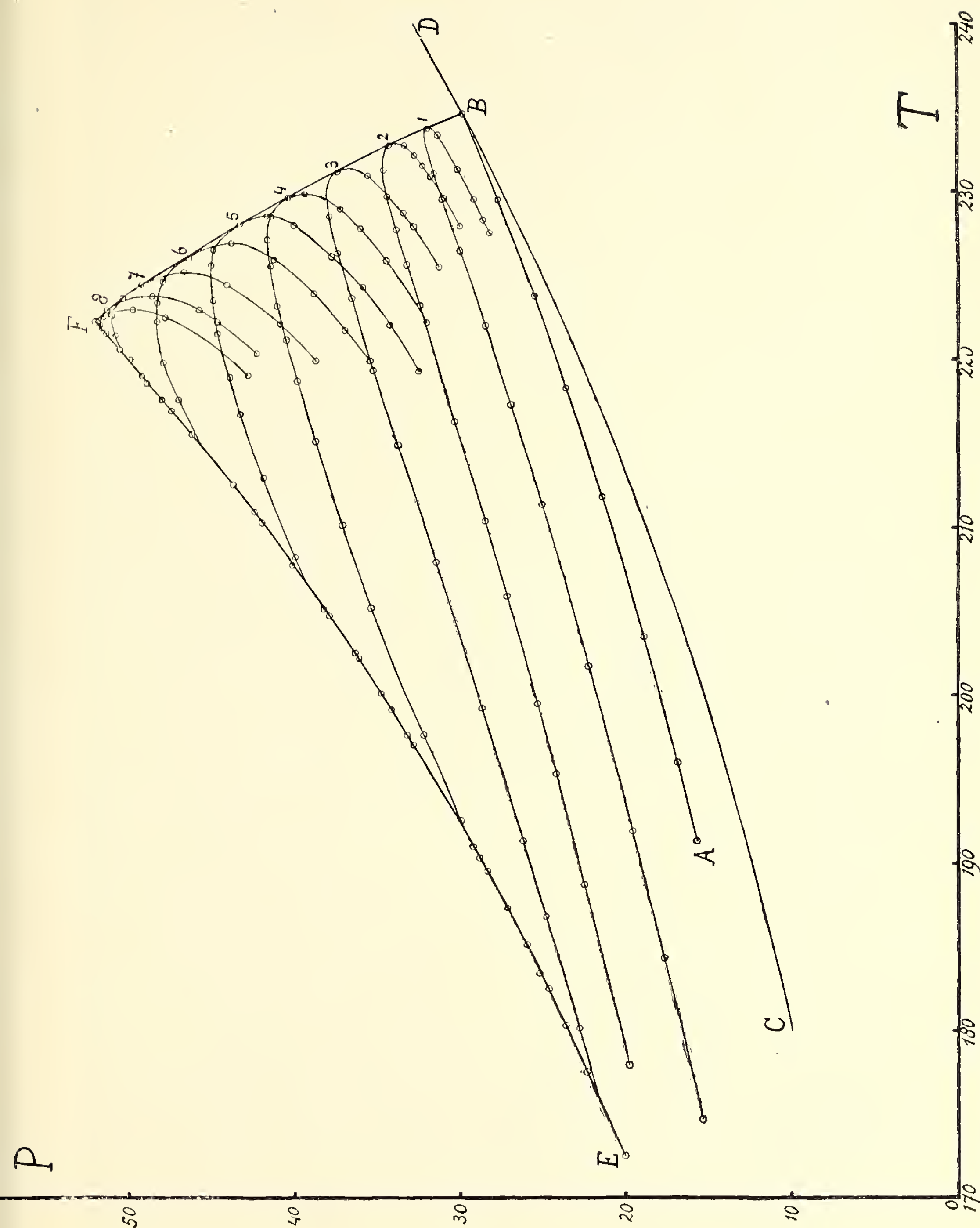

P
T
50
40
30
20
10
0
170
180
190
200
210
220
230
240
A
B
C
D
E
F
1
2
3
4
5
6
7
8

Fig. 1.

klein zal zijn, voor eene groote vulling moet zorg dragen. Bij dit onderzoek heeft mij dan ook een Cailletetbuis met een verwijd boveneinde, evenals bij mijn onderzoek betreffende het systeem aether-water, uitstekende diensten bewezen. Het mengsel, dat de geringste hoeveelheid water bevatte (2,3 mol. proc.), bevatte 3,4 mgr. water op ongeveer 700 mgr. hexaan; bij gebruik van een Cailletetbuis van den gewonen vorm had de totaalvulling hoogstens het vijfde gedeelte kunnen zijn.

Bij de mengsels 5 tot en met 8 was het verschijnsel der isotherme retrograde condensatie duidelijk te realiseeren, zooals trouwens ook uit figuur 1 duidelijk zal zijn. In de nabijheid van het kritisch eindpunt vindt men in de P-T-figuur den damptak van een negende mengsel, waarvan het watergehalte iets grooter was dan met het kritisch eindpunt correspondeert en waarvan derhalve het kritisch punt met F samenvalt en niet meer op den stabielen damptak ligt. De afstand tusschen deze samenstelling en die van het kritisch eindpunt is echter zóó klein, dat de damptak nog in de onmiddellijke nabijheid van het kritisch eindpunt op de driephasenlijn eindigt. Bij nog grooter watergehalte verschuift het snijpunt van damptak en driephasenlijn naar lagere temperatuur en tevens zal dan de vertikale raaklijn uit het stabiele deel van den damptak verdwijnen en daarmede een eind komen aan het retrograde verschijnsel; ik heb het onderzoek hiervan echter niet voortgezet, daar dit voor het inzicht in de verschijnselen totaal onnoodig was.

Bij de mengsels 3 tot en met 8 heb ik de snijding tusschen den vloeistoftak en de driephasenlijn gerealiseerd; beneden deze snijpunten leveren deze mengsels derhalve de voor alle samenstellingen gelijke driephasendrukkingen en daarmede het criterium van zuiverheid, hetwelk ik in het begin van deze paragraaf noemde. De vloeistoftakken van de mengsels 1 en 2 heb ik niet zóó ver voortgezet, dat de bovengenoemde snijding optreedt, daar deze snijding plaats heeft buiten het door mij onderzochte temperatuurgebied.

De waarnemingen, welke voor de constructie van figuur 1 hebben gediend, zijn in tabel 1 vereenigd. Men vind daarin de dampspanningslijn van het hexaan, de driephasenlijn, bepaald met behulp van een mengsel met ca. 47 mol. proc. water, benevens de waarnemingen, verkregen met de negen bovengenoemde mengsels. In de tabel zijn de kritische gegevens vet gedrukt; daarboven zijn de waarden van den vloeistoftak, daaronder die van den damptak aangegeven.

4. Met behulp van deze gegevens heb ik in fig. 2 de T-x projectie van de kritische lijn geconstrueerd; deze projectie blijkt slechts zeer

weinig van eene rechte lijn af te wijken. In dezelfde figuur zijn tevens aangegeven de snijpunten van de vloeistoftakken der doorsneden voor constante samenstelling der bovengenoemde mengsels met de driephasenlijn. Deze snijpunten wijzen de toestanden aan,

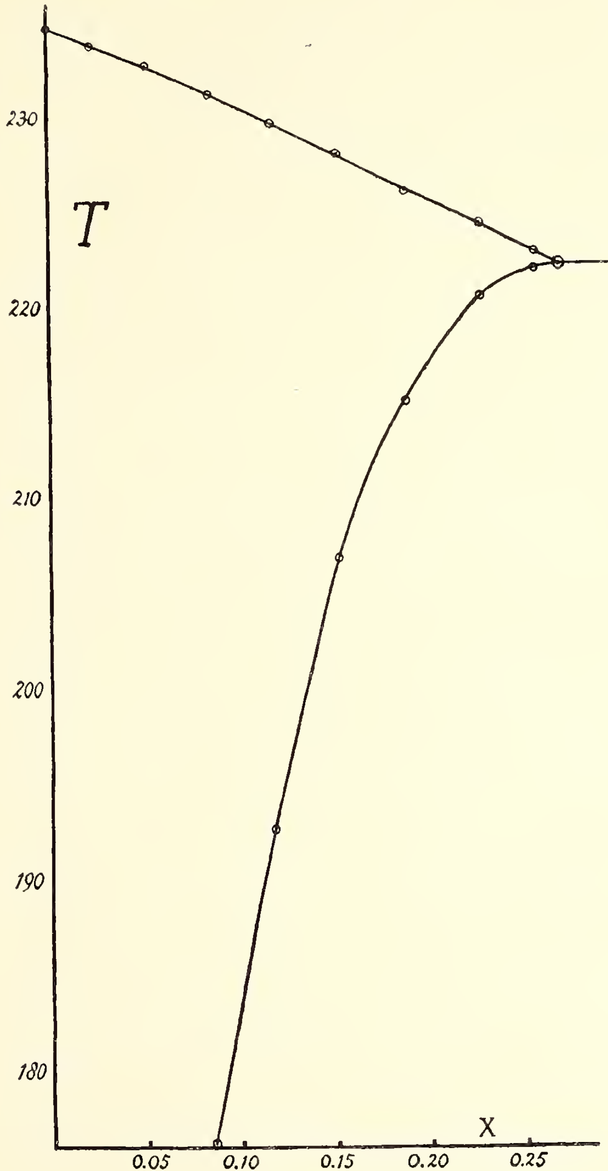
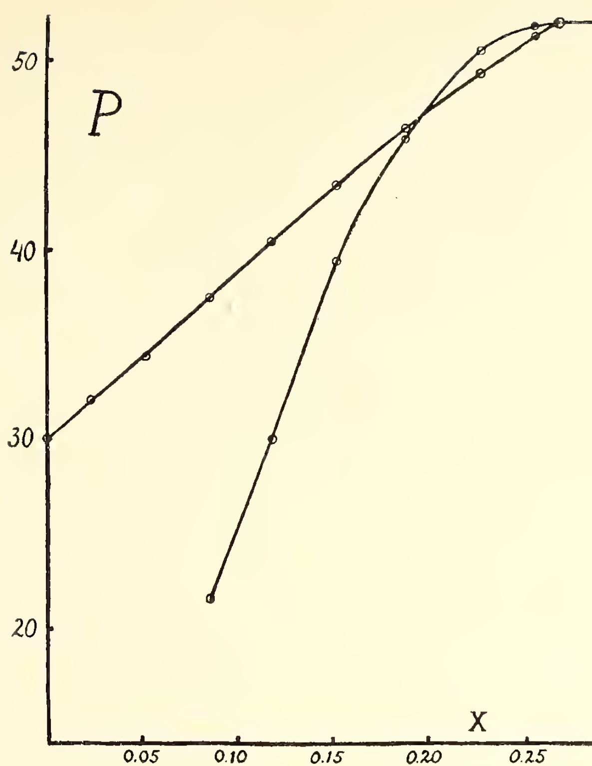


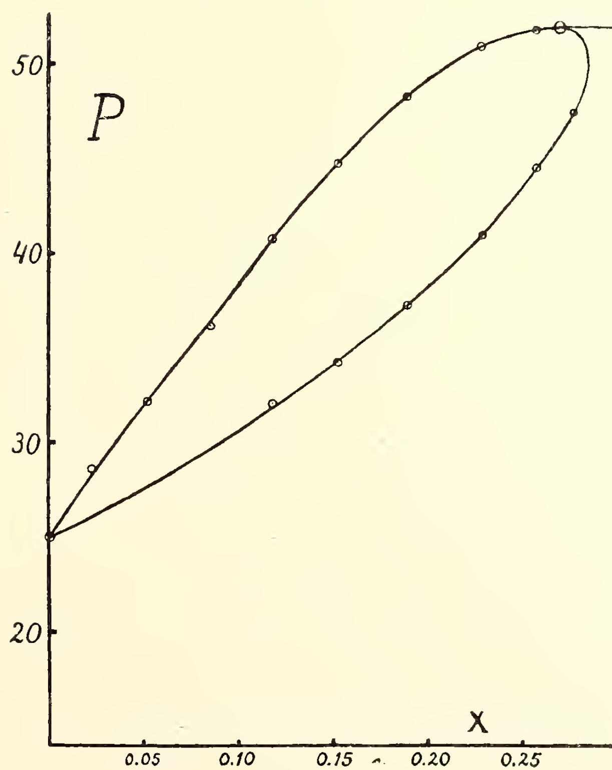
Fig. 2.

waar hexaan-rijke vloeistof bestaat naast zeer weinig damp en zeer weinig waterrijke vloeistof en de meetkundige plaats dezer snijpunten levert dus een vloeistoftak van de driephasenstrook. Deze tak gaat in het kritisch eindpunt met een horizontale raaklijn in den niet

TABEL 1.

Hexaan		Driephasen-lijn		(1) $x=0.023$		(2) $x=0.052$		(3) $x=0.086$		(4) $x=0.118$		(5) $x=0.153$		(6) $x=0.189$		(7) $x=0.228$		(8) $x=0.257$		(9) $x=0.277$	
t	p	t	p	t	p	t	p	t	p	t	p	t	p	t	p	t	p	t	p	t	p
191.2	15.7	177.4	22.3	174.6	15.4	177.8	19.8	172.4	20.0	180.2	23.55	190.85	29.2	182.4	24.6	189.4	28.3	202.4	36.35	187.2	27.1
195.9	16.9	183.3	25.15	184.25	17.7	188.6	22.5	180.0	22.8	185.0	25.9	196.95	32.8	200.0	34.75	216.8	47.4	220.4	50.55	**222.2**	**52.1**
203.4	19.0	190.2	28.8	191.8	19.6	195.2	24.2	186.7	24.8	192.45	29.9	202.1	36.0	207.6	40.1	218.85	49.2	221.4	51.35	222.4	51.6
211.75	21.5	199.05	34.2	201.65	22.3	199.4	25.35	191.2	26.2	197.5	32.2	208.1	39.95	210.8	42.4	219.8	49.8	221.65	51.55	222.8	49.7
218.2	23.75	204.6	37.9	211.25	25.2	205.8	27.2	199.1	28.65	205.05	35.4	212.8	41.9	212.4	43.7	221.2	50.8	221.95	51.7	222.35	47.8
223.7	25.65	205.0	38.2	217.2	27.05	210.3	28.55	207.8	31.45	210.0	37.1	216.6	43.3	217.45	47.0	222.45	51.0	**222.75**	**51.3**	218.9	42.9
229.4	27.9	210.15	42.0	221.9	28.6	216.2	30.4	214.8	33.8	215.0	38.75	218.75	43.9	219.6	47.9	223.45	50.4	223.6	48.5		
234.6	**30.15**	215.4	46.2	226.4	30.15	223.1	32.5	219.25	35.3	218.6	39.85	221.35	44.7	222.1	48.3	**224.25**	**49.3**	222.8	45.8		
		222.05	**52.05**	229.4	31.2	225.5	33.3	223.5	36.6	221.0	40.55	223.35	44.95	223.2	48.3	225.1	46.7	222.1	44.7		
				231.0	31.8	227.6	33.95	226.2	37.45	223.05	41.1	225.45	45.1	224.5	47.95	224.35	44.15	220.2	42.3		
				233.65	**32.2**	229.6	34.45	228.4	37.95	225.4	41.5	226.4	44.95	**225.9**	**46.4**	222.0	40.9				
				233.25	31.55	231.15	34.8	**231.05**	**37.5**	227.0	41.7	226.95	44.6	226.8	43.9	219.8	38.75				
				231.2	30.4	**232.65**	**34.35**	230.85	35.7	228.4	41.5	**227.9**	**43.4**	225.8	41.35						
				229.4	29.3	232.6	33.45	228.6	33.55	**229.5**	**40.45**	228.4	41.75	223.8	38.95						
				228.2	28.8	232.05	32.9	227.8	32.95	229.8	39.5	227.85	40.1	221.6	37.0						
				227.4	28.35	231.4	32.4	225.4	31.4	229.55	38.3	226.4	37.8	219.8	35.5						
						230.8	31.9			228.8	37.35	224.2	35.95								
						229.5	31.1			227.65	36.05	221.95	34.2								
						227.85	30.15			225.75	34.5	219.2	32.6								
										222.15	32.1										


P
50
40
30
20
x
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
Fig. 3.


P
50
40
30
20
x
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
Fig. 4.

geteekenden, zich naar hoogere waterconcentraties uitstrekkenden damptak over. Op analoge wijze is in fig. 3 de *P-x* projectie aangegeven van de plooipuntskromme en van den vloeistoftak van den driephasenstrook. Beide lijnen blijken weer volkomen regelmatig te verloopen; de projectie van de plooipuntslijn heeft eene zwakke kromming; ze is hol van beneden gezien; de vloeistoftak van de driephasenevenwichten hangt ook hier door eene horizontale raaklijn met den niet geteekenden damptak samen. De in deze figuur optredende tweede snijding van beide lijnen is natuurlijk slechts eene toevallige, d. w. z. het snijpunt heeft geen bijzondere physische beteekenis.

Ten slotte heb ik in fig. 4 de *P-x* doorsnede aangegeven voor de temperatuur van het kritisch eindpunt. In deze doorsnede vindt men de begin en eindcondensaties der hexaanlaag; de vloeistoftak hangt weder in het kritisch eindpunt met den damptak samen; het retrograde gedeelte van den damptak is slechts smal. Het bovenvermelde negende mengsel heeft gediend om het punt van den damptak te bepalen, dat bij hoogere water-concentratie ligt dan het kritisch eindpunt.

5. Indien wij nu de resultaten overzien, welke dit onderzoek heeft opgeleverd, dan blijkt, dat dit systeem werkelijk behoort tot het type, dat wij in § 1 met 1 hebben aangeduid; in de *T-x* projectie daalt immers de kritische lijn, van de hexaanzijde naar grootere waterconcentratie gaande; eene minimale temperatuur wordt echter niet bereikt, daar vóórdien het eindpunt van de driephasenlijn optreedt. Het theoretisch te verwachten minimum ligt derhalve in het bedekte gebied. Merkwaardig is echter, dat de *T-x*-projectie het streven naar dat minimum niet verraadt; is er van eene kromming sprake, dan zou deze eer tegengesteld van teeken zijn. En eene analoge merkwaardigheid doet zich ook voor in de *P-T* projectie; de kromming van deze projectie zou immers theoretisch zóó moeten worden voorspeld, dat het streven tot het bereiken van eene vertikale raaklijn tot uitdrukking komt; hier ligt echter de kromming stellig naar de andere zijde. In verband met de theoretische beschouwingen zou men hier dus moeten concludeeren tot het bestaan van een buigpunt in de plooipuntslijn in het bedekte gebied.

6. Wanneer wij de drukkingen van het driephasenevenwicht vergelijken met de dampspanningen van de beide componenten, komen wij tot de merkwaardige conclusie, *dat de driephasendruk hooger is dan de som van de dampspanningen van de componenten bij dezelfde temperatuur.* Deze conclusie blijkt uit Tabel 2, waarin het verschil

tusschen de driephasenspanning en de som der dampdrukken voor enkele temperaturen zijn aangegeven.

TABEL 2.

Tempera-tuur	Driephasen-druk	Hexaan-druk	Waterdruk	Verschil
195	31.6	16.7	13.8	1.1
200	34.8	18.0	15.3	1.5
210	41.8	20.9	18.8	2.1
220	50.2	24.3	22.9	3.0
222.05	52.05	25.0	23.8	3.25

Het drukverschil blijkt met de temperatuur toe te nemen, zoodat het bij het kritische eindpunt zijn grootste waarde van ruim drie atmospheren bereikt.

Deze feiten schijnen op het eerste gezicht bevreemdend, omdat men onwillekeurig geneigd is de dampen van de beide componenten en den driephasendamp als verdunde gassen te beschouwen. Is dit het geval, dan kan men uit de wetten der verdunde gassen langs thermodynamischen weg afleiden, dat de driephasendruk noodzakelijk kleiner is dan de som der dampspanningen van de beide componenten. Voor het bewijs zij verwezen naar het tweede deel der Thermodynamik van VAN DER WAALS-KOHNSTAMM (blz. 476). De l. c. vermelde conclusies: „Denn der Partialdruck einer Komponente in einer absolut stabilen Phase kann niemals grösser sein als der Sättigungsdruck der reinen Komponente" en „Für alle absolut stabilen Phasen ist also der Partialdruck kleiner als der Sättigungsdruck; auch wenn der Dreiphasendruck höher liegt als die beiden Sättigungsdrucke, wird er also dennoch immer kleiner sein als die Summe dieser beiden Tensionen" hebben dan ook alleen betrekking op evenwichten van echte gasphasen, d. w. z. gassen, die geen merkbare oppervlaktespanning bezitten. Wijken echter de gasphasen van de verdunde gaswetten af, dus hebben de phasen oppervlaktelagen, dan spelen de grootheden a_1, a_2 en a_{12} resp. b_1, b_2 en misschien ook b_{12} een rol en gaat het bovenvermelde bewijs niet meer door.

7. Uit de bepalingen van § 3 blijkt, dat het watergehalte van de hexaanrijke vloeistoffen bij nadering naar het kritische eindpunt vrij sterk toeneemt. Hoewel het nu voor het doel van dit onderzoek

niet noodzakelijk was de samenstelling van de waterrijke vloeistoffen van het driephasen-evenwicht te kennen, heb ik toch enkele proeven uitgevoerd met het doel deze samenstellingen te leeren kennen. Het is mij daarbij gebleken, dat de hoeveelheid hexaan, welke in de waterrijke vloeistoffen voorkomt, bijzonder klein is. Met een mengsel van 0.06 mol. proc. hexaan was het mij nog mogelijk de geheele driephasenlijn over het onderzochte temperatuur-traject te volgen. Het hexaangehalte van de waterlaag is dus stellig kleiner dan 0.06 mol. proc.

In deze waterlaag hebben wij dus eene oplossing, waarin het hexaan in „gasconcentratie" voorkomt. Indien wij ons nu afvragen, welke osmotische druk er zou optreden, indien wij deze hexaanwaterlaag (in driephasenevenwicht) met behulp van een alleen voor water permeabele membraan met zuiver water in aanraking brengen, dan kunnen wij dezen druk derhalve met behulp van de wetten van VAN 'T HOFF over den osmotischen druk gemakkelijk berekenen. In de waterrijke driephasenlaag komt minder dan 0.06 grammolecuul hexaan voor op 100 grammoleculen water. Honderd grammoleculen zuiver water hebben onder den dampdruk bij 220° een volume van $1{,}8 \times 1{,}195$ Liter, daar het spec. volume van water bij deze temperatuur 1,195 bedraagt. Nu is de druk op deze waterlaag bij 220° niet de eigen dampdruk (22,9 atm.), doch de driephasendruk (50,2 atm.). Wij zouden dus rekening moeten houden met de compressibiliteit van water bij de genoemde temperatuur. Daar het water hier echter nog ver van de kritische temperatuur verwijderd is, is de compressibiliteit hier waarschijnlijk slechts gering en kunnen wij het volume globaal gelijk stellen aan 1.8×1.195 Liter $= 2.15$ Liter. Een grammolecuul hexaan komt dus voor in meer dan $\frac{2.15}{0.06}$ Liter $= 36$ Liter.

Nu neemt één grammol. van gas bij 0° C. en één atmosfeer een volume in van 22,41 Liter, dus bij 220° C. van $\frac{273+220}{273}$ 22,41 L. $=$ 40,5 Liter. De osmotische druk van het hexaan is derhalve kleiner dan $\frac{40{,}5}{36}$ of ongeveer 1,1 atmosfeer.

Het driephasenmengsel met een druk van 50,2 atm. zou dus osmotisch in evenwicht staan met water van $50.2 - 1.1 = 49.1$ atm. Is de druk van het zuivere water dus lager dan 49.1 atmosfeer, dan zal er water uit het driephasenmengsel door de membraan gaan en indien wij dus het driephasenmengsel in aanraking brengen met water onder zijn eigen dampdruk (22,9 atm.), dan gaat er water door de membraan. Hier zouden wij dus ontmenging, dus splitsing van het hexaanwatermengsel in de componenten krijgen.

Men zou hier een strijd met de tweede hoofdwet kunnen vermoeden. Indien wij immers bedenken, dat hexaan en water, beide onder dampdruk, zich van zelf mengen onder vorming van het driephasenmengsel en het driephasenmengsel omgekeerd aan water onder eigen dampdruk water afgeeft door een semipermeabele membraan, dan zou men kunnen concludeeren tot een strijd met de tweede hoofdwet. Toch is dit natuurlijk slechts schijn.

Bij osmotisch evenwicht is de thermodynamische potentiaal van het water aan beide zijden van den wand gelijk. Brengt men water onder dampdruk met het driephasenmengsel in aanraking, dan zal er blijkens de bovenstaande berekening ontmenging optreden, dus de thermodynamische potentiaal van het water in het driephasenmengsel is grooter dan de thermodynamische potentiaal van het water onder dampdruk.

Omgekeerd zal men dus, indien men in een vat water naast damp en hexaan naast damp laat mengen, tot een stijging van den thermodynamischen potentiaal van het water moeten concludeeren.

Om te onderzoeken of ditzelfde ook met het hexaan het geval is, moeten wij den osmotischen druk van het driephasenmengsel t.o.v. een voor hexaan doorlaatbaren wand kunnen berekenen. Dit is echter onmogelijk, daar bij het kritisch eindpunt de fluïde phase ongeveer 27 mol. proc. water bevat en dus niet meer als verdunde oplossing kan worden beschouwd. Toch kunnen wij wel iets van de waarde van den osmotischen druk te weten komen van de binaire evenwichten, waaraan verdunde oplossingen van water deelnemen. Beschouwen wij bijvoorbeeld de P-x doorsnede voor het kritisch eindpunt (fig. 4), dan blijkt, dat een vloeistof met 2 mol. proc. water een uitwendigen druk van 28 atm. bezit, indien ze met damp coexisteert. Deze oplossing bevat één grammolecuul water op 49 grammoleculen hexaan. Het specifiek volume van hexaan bij 222° bedraagt volgens YOUNG 2,69. Nu is het hexaan bij deze temperatuur slechts weinig van de kritische temperatuur verwijderd en wij moeten hier dus eene vrij groote compressibiliteit verwachten. Was de compressibiliteit nul, dan zou het volume van één grammolecuul water $49 \times 86 \times 2{,}69$ c.c. of ongeveer 11,3 Liter bedragen. Daar nu één grammolecuul gas bij deze temperatuur onder den druk van één atmosfeer een volume van 40,6 Liter inneemt, zou de osmotische druk van het mengsel t.o.v. een voor hexaan permeabele membraan ongeveer 3,6 atmosferen bedragen. Het verschil in uitwendigen druk tusschen het mengsel en het zuivere hexaan onder den dampdruk is echter drie atmosferen. Wij concludeeren dus, dat bij de proef, waarbij het tweephasenmengsel (2 mol. $^0/_0$ water in de vloeistof)

in aanraking gebracht wordt met hexaan onder den dampdruk met behulp van een alleen voor hexaan permeabele membraan, er hexaan naar het tweephasenmengsel zal gaan. De compressibiliteit maakt deze conclusie niet onzeker, daar tengevolge van de samendrukking de osmotische druk nog vergroot wordt en het qualitatieve resultaat dus niet gewijzigd kan worden.

Blijft dit gedrag ook bij grootere concentraties bestaan, dan zou het driephasenmengsel geplaatst tegenover zuiver hexaan hexaan opnemen, maar geplaatst tegenover zuiver water water uitstooten. De thermodynamische potentiaal van het water in het driephasenmengsel is dus grooter dan die van zuiver water; die van hexaan zou onder de vermelde aanname kleiner zijn dan die van zuiver hexaan. Brengt men hexaan en water, elk onder den dampdruk, samen, dan stelt zich van zelf driephasenevenwicht in. Daarbij treedt dus een stijging van den thermodynamischen potentiaal van het water op.

De thermodynamische potentiaal van één component in een binair mengsel wordt aangegeven door:

$$M_1\mu_1 = Z - x\left(\frac{dZ}{dx}\right)_{pT}.$$

Lossen wij nu in een zuivere stof A een weinig van een tweede stof B op, dan verandert hierbij de thermodynamische potentiaal van A met het bedrag

$$dM_1\mu_1 = \left(\frac{dZ}{dp}\right)_{xT} dp - x\left(\frac{d^2Z}{dx^2}\right)_{pT} dx - x\left(\frac{d^2Z}{dxdp}\right)_T dp$$

of

$$dM_1\mu_1 = \left(v - x\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT}\right) dp - x\left(\frac{d^2Z}{dx^2}\right)_{pT} dx.$$

Voor de verdunde oplossing gaat deze waarde over in:

$$dM_1\mu_1 = vdp - MRT\, dx.$$

Bij osmotisch evenwicht is deze waarde nul en de osmotische druk wordt dus aangegeven door:

$$dp_0 = \frac{MRT}{v} dx \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Beschouwt men nu de verandering van den uitwendigen druk, indien in A onder den dampdruk een weinig van B wordt opgelost. zóó, dat de verkregen oplossing weder onder haar eigen dampdruk staat, dan is:

$$v_{21}\, dp = (x_2 - x_1)\left(\frac{d^2Z}{dx_1{}^2}\right)_{pT} dx_1.$$

De verandering in uitwendigen druk bedraagt derhalve:

$$dp = \frac{x_2 - x_1}{v_{21}} \left(\frac{d^2 Z}{dx_1^2} \right)_{pT} dx_1 .$$

Voor verdunde oplossingen kan men v_{21} het gasvolume v_2 substitueeren, indien de temperatuur niet in de nabijheid der kritische ligt en wordt:

$$dp = \frac{x_2 - x_1}{v_2 x_1} MRT\, dx_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Vergelijkt men nu de uitdrukkingen (1) en (2), dan blijkt dat de waarde van dp grooter of kleiner kan zijn dan dp_0. Voor dezelfde oplossing is immers $dx = dx_1$. Indien derhalve $\frac{x_2 - x_1}{x_1} > \frac{v_2}{v}$, dan zal de verandering in uitwendigen druk grooter zijn dan de osmotische druk; is $\frac{x_2 - x_1}{x_1} < \frac{v_2}{v}$, dan zal de osmotische druk sneller toenemen dan de druk langs de vloeistofbinodale. In het eerste geval zal de thermodynamische potentiaal A in het mengsel grooter zijn dan in zuiveren toestand; in het tweede geval daarentegen kleiner. Het eerste is bij de verdunde oplossingen van hexaan in water het geval; het tweede bij verdunde oplossingen van water in hexaan.

Het geval, dat zich dus aan de waterzijde voordoet zal blijkbaar in het algemeen optreden, indien de vloeistoftak in de P-x doorsnede bij toename van x zeer snel in druk stijgt, d.w.z. veel sneller dan de bijbehoorende gasbinodale. Dan kan de waarde van $\frac{x_2 - x_1}{x_1}$ grooter zijn dan het quotient van damp- en vloeistofvolume. Het besproken verschijnsel zal zich dus in meerdere gevallen voordoen. Oplossingen van moeilijk oplosbare gassen in water, bijv. waterstof, zullen stellig hetzelfde verschijnsel opleveren.

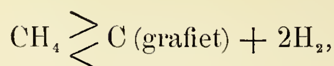
Anorg. Chem. Laboratorium der Universiteit Amsterdam.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt een mededeeling aan van de H.H. BÖESEKEN en K. H. A. SILLEVIS, getiteld: „*Over de stabiliteit van ringvormige koolwaterstoffen in verband met hunne configuratie. De omzetting van cyclohexeen in benzol en cyclohexaan*". (Bijdrage tot de kennis der katalytische verschijnselen).

(Mede aangeboden door den Heer HOOGEWERFF).

1. Bij de bestudeering van de stabiliteit van koolwaterstof-verbindingen beneden 400° en in tegenwoordigheid van katalysatoren moet rekening gehouden met het feit, dat er onder die omstandig-

heden slechts één werkelijk stabiel evenwicht is, [1]) nml.:



$$CH_4 \rightleftarrows C\,(\text{grafiet}) + 2H_2,$$

dat, beneden 400°, praktisch geheel aan de methaan-zijde ligt.

Ontstaat dus dit gas uit een willekeurige koolwaterstof, dan is dit een bewijs, dat de gebezigde katalysator in staat is onder de omstandigheden van het experiment het werkelijk evenwicht te doen intreden.

De ervaring heeft nu geleerd, dat er onder invloed van bepaalde omstandigheden omzettingen kunnen intreden en dus evenwichten mogelijk zijn, zonder dat er methaan bij ontwikkeld wordt en koolstof wordt afgescheiden.

Al deze laatste evenwichten zijn meta-stabiel en de mogelijkheid hunner realiseering hangt nauw samen met een doeltreffende keuze van omstandigheden en katalysator. Om tot die keuze te kunnen komen moet men zich eerst de vraag voorleggen, welke katalysatoren voor bepaalde omleggingen de meest geschikte zijn [2]).

Men heeft bij de koolwaterstoffen o.a. te doen met drie soort bindingen: de C-C-, de C-H-, en de H-H-binding. Ter bereiking van het werkelijk evenwicht moet de katalysator een werking kunnen uitoefenen op alle bindingen (een dislocatie kunnen veroorzaken) [3]), hetgeen alleen mogelijk is wanneer hij zich onder de omstandigheden van de katalyse, niet met de te activeeren elementen of combinaties daarvan tot stevige verbindingen vereenigt.

Het moeten aan den anderen kant stoffen zijn, die zich, onder eenigszins gewijzigde omstandigheden, wèl zoowel met koolstof als met waterstof kunnen vereenigen. (H. J. Prins l.c.).

Stoffen, die hiervoor in de eerste plaats in aanmerking komen, zijn metalen, die zoowel carburen als hydruren vormen. Hun katalytische werking zal het krachtigst zijn (Prins l.c.) in het gebied, waar deze combinaties in een toestand van dissociatie verkeeren, waar dus de activeering het grootst is, zonder dat de katalysator door te groote chemische werking geparalyseerd wordt.

Tot deze metalen blijken in de eerste plaats nikkel en cobalt te

[1]) M. Mayer en V. Altmayer. B **40**, 2134 (1907); v. Wartenberg Z. ph. Ch. **61**, 366 (1908) **63** 269 (1909).

[2]) Ik verwijs hier naar het proefschrift van H. J. Prins, Delft 1912, waarin deze, steunende op het beginsel der wederkeerigheid, een verklaring van de katalytische verschijnselen heeft trachten te geven.

[3]) Recueil **29**, 86 (1910).

behooren (MAYER en ALTMAYER l.c.), aan hunne werking is het toe te schrijven, dat bij de hydreeringen volgens SABATIER en SENDERENS [1]) dikwijls belangrijke hoeveelheden methaan ontstaan.

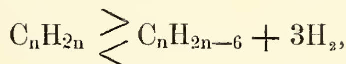
Het activeerend vermogen van een katalysator zal echter voor elk der bindingen onder dezelfde omstandigheden *on*gelijk moeten zijn, omdat de dissociatie-gebieden van de carburen en van de hydruren in 't algemeen niet zullen samenvallen en de ervaring heeft geleerd, dat het nikkel uitmuntend te bezigen is voor hydreeringen van koolwaterstoffen, zonder dat methaanvorming intreedt, wanneer wij slechts beneden ± 240° blijven.

De C-C-activeering van het nikkel bij gewonen druk schijnt dus eerst van belang te worden boven die temperatuur, wij kunnen dit de katalyse-grens voor die binding noemen. Van de grens der waterstof-activeering van het nikkel is weinig bekend, ze schijnt zeer afhankelijk te zijn van den toestand van het metaal, in ieder geval liggen de temperaturen waarbij deze activeering van belang wordt en de koolstof-activeeringsgrens niet zeer ver uit elkander.

Bij andere metalen kunnen deze grenzen veel verder uiteen liggen. Dit blijkt zeer overtuigend uit het onderzoek van ZELINSKY [2]). Hij toonde aan, dat palladiumzwart, hetgeen bij 0° een uitnemende waterstof-activator is, bij 300° het cyclohexaan niet verder splitste dan in benzol en waterstof; de katalyse-grens van het palladiumzwart voor de C-C-binding van het cyclohexaan ligt dus boven 300°.

Wil men de afsplitsing of aanleggingsreacties van koolwaterstof en waterstof bestudeeren, dan is diensvolgens palladiumzwart een aangewezen katalysator [3]).

2. Door deze gelukkige keuze toonde ZELINSKY aan, dat benzol en cyclohexaan bij ± 200° en onder gewonen druk in verband staan van het bewegelijk evenwicht:



$$C_nH_{2n} \rightleftarrows C_nH_{2n-6} + 3H_2,$$

[1]) Zie o. a. Ann. Ch. et Ph. [8] 4, 336 (1905).

[2]) B **44**, 3122 (1911); **45**, 3678 (1912).

[3]) Eigenlijk worden steeds tegelijkertijd minstens twee bindingen geactiveerd bijv. de C-H en de H H-binding of de C-C en de andere bindingen; wij zullen, om niet te breedsprakig te worden, voorloopig alleen de koolstof- en waterstof-activeering onderscheiden. Onder de koolstof-activeering versta ik dus hier den invloed, die niet blijft staan bij het veroorzaken van een dislocatie, maar die tot een dissociatie der verzadigde koolstof-koolstof-binding voert. Vóórdat dit punt bereikt is, heeft er nog wel activeering plaats, maar deze kan hoogstens leiden tot opname en afsplitsing van waterstof; eenvoudigheidshalve spreek ik dàn alleen van waterstof-activeering.

hetgeen boven 300° geheel in de richting benzol en waterstof, beneden 170° geheel in de richting cyclohexaan verschoven is.

Hieruit volgt dus, dat cyclohexaan bij 300° *over*verzadigd is, dat zes aan elkander gebonden koolstofatomen niet meer *vier*waardig, maar *drie*waardig ten opzichte van de waterstof zijn. Het benzol is bij gewone temperatuur wel is waar onverzadigd voor de waterstof, maar wanneer men in aanmerking neemt, dat de ontleding van cyclohexaan bij 170° reeds begint, kan die onverzadigdheid niet belangrijk zijn.

De kennis van dit evenwicht stelt ons in staat te begrijpen, dat de aromatische verbindingen moeielijk gereduceerd worden en zich eenigszins als verzadigde koolwaterstoffen gedragen; zonder een katalysator zooals palladium-zwart, hadden wij dit inzicht niet langs experimenteelen weg kunnen verkrijgen.

Nikkel ware minder geschikt geweest, omdat het beneden 100° weinig waterstof-actief is en omdat het, zooals gezegd, niet ver boven 200° reeds te sterk koolstof-actief wordt.

Een onzer heeft er op gewezen [1]), dat de groote algemeene stabiliteit der aromatische verbindingen, waartoe deze weinig geprononceerde onverzadigdheid behoort, kan worden afgeleid uit het Wernersche principe der gelijkmatig in de ruimte verdeelde affiniteit, wanneer men daarbij de buitengewoon gunstige sterische verdeeling der atomen in aanmerking neemt. Deze stabiliteit kan zeer weinig verschillen van die der hydro-aromatische verbindingen, omdat de ruimteverdeeling gunstiger is.

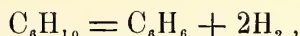
Ook werd door hem de vraag behandeld, waarom, bij substituties in de benzolkern, de misschien te verwachten additie-produkten zeer moeielijk zouden kunnen worden vastgehouden. Deze zouden afgeleiden moeten zijn van het di- of tetrahydrobenzol. Beschouwen wij deze koolwaterstoffen zelf, dan ziet men, dat hierin zoowel een ongelijkmatige verdeeling der onverzadigdheid als der atomen wordt aangetroffen; in tegenwoordigheid van geëigende katalysatoren zullen zij dus gemakkelijker in het benzol of in het cyclohexaan moeten overgaan, als deze beide in elkander.

Door deze overwegingen geleid, hebben wij in de eerste plaats het gedrag van cyclohexeen bestudeerd. Zooals boven is aangegeven, zal deze koolwaterstof niet alleen veel onverzadigder zijn dan het benzol, hetgeen reeds lang bekend is, *zij moet ook sterker* *o v e r verzadigd zijn dan het cyclohexaan, en in benzol overgaan onder omstan-*

[1]) Versl. v. d. Kon. Ak. v. Wet. te Amsterdam. 30 Maart 1912.

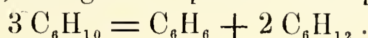
digheden, waaronder het cyclohexaan nog geen waterstof verliest, dus bijv. bij 180° en in tegenwoordigheid van een geëigenden katalysator. Wij hebben tot dit doel cyclohexeen in een koolzuurstroom bij 180° over actief nikkel geleid en inderdaad een belangrijke hoeveelheid benzol (naast cyclohexaan) verkregen. [1]).

Het labiele cyclohexeen zal beginnen niteen te vallen in benzol en waterstof:



$$C_6H_{10} = C_6H_6 + 2H_2 ,$$

maar deze waterstof zal vervolgens met nog onontleed cyclohexeen cyclohexaan vormen; het geheele proces verloopt aldus:



$$3\,C_6H_{10} = C_6H_6 + 2\,C_6H_{12} .$$

Volgens deze vergelijking zoude dus een mengsel van 33.3 % benzol en 66.6 % cyclohexaan moeten ontstaan zijn; in werkelijkheid werd door ons ongeveer 40 % benzol gevonden, terwijl nog 3 à 4 % cyclohexeen onveranderd was gebleven, de rest was cyclohexaan.

Dat hierbij te veel benzol is gevonden kan aan verschillende oorzaken te wijten zijn. Vooreerst begint bij 180° reeds de ontleding van het cyclohexaan in benzol en waterstof (Zelinsky l.c.); nu hebben wij wel is waar geen waterstof gevonden in de reactiegassen, wel echter CO, dat door reductie van het CO_2 kan zijn ontstaan.

Dit ontstaan van CO wijst er overigens op, dat het CO_2 in dit geval niet als indifferent gas mag beschouwd worden, zoodat de proeven in een stikstofstroom zullen moeten worden herhaald. Hoewel door middel van vast koolzuur en alkohol de uittredende dampen werden afgekoeld, bestaat toch de kans, dat er een weinig door verdamping is ontsnapt, waardoor ook een teveel aan benzol mogelijk is.

In ieder geval is de oververzadigdheid van het systeem C_6H_{10} ten opzichte van $C_6H_6 + 2\,H_2$ voldoende bewezen.

Het is nu ook vanzelfsprekend, dat bij de hydreering van benzol volgens Sabatier en Senderens stoffen als cyclohexeen, verondersteld al eens dat zij werkelijk tusschenprodukt zouden zijn, niet kunnen worden vastgehouden. Wanneer zij in een atmosfeer van CO_2 zich bijna volledig in benzol en cyclohexaan omzetten, is in tegenwoordigheid van een overmaat van waterstof niet anders dan cyclohexaan (eventueel gemengd met benzol als men boven 180°, en met methaan als men boven 240° is (z. v.)) te verwachten.

3. Wat het experimenteel gedeelte betreft, werd het cyclohexeen

---

[1]) Wij hebben hiervoor nikkel en geen palladium gekozen uit praktische gronden, en vooral, omdat wij uitteraard ver beneden 240° bleven.

Pd. en Pt. waren bij gewone temperatuur niet actief genoeg, om de omzetting te bewerkstelligen.

bereid uit cyclohexanol [1]), door dit volgens BRUNEL [2]) met gedroogd en gepoederd $KHSO_4$ (80 gr. op 200 gr. $C_6H_{11}OH$) uit een kolf met hoogen opzet langzaam te distilleeren en het distillaat te fractioneeren.

Verkregen werd een vloeistof: $Kp._{76} = 82°.5—83°.5$; $s.g._4^{20} = 0.8120$; $n_D^{18} = 1.44617$.

Zij nam in ijsazijn-oplossing zeer snel broom op, zoodat zij ook in tegenwoordigheid van benzol en cyclohexaan daarmede kon worden getitreerd:

260,4 mg. cyclohexeen gemengd met 1 gr. C_6H_6 en 2 gr. C_6H_{12} verbruikten 510 mg. Br_2, berekend 508 mg.

298.6 „ dito met 1.5 gr. C_6H_6 en 1 gr. C_6H_{12} verbruikten 584.5 mg. Br_2, berekend 582 mg.

Daarna werd een zeker gewicht langzaam en in een zwakken CO_2 stroom over bij 180° verhit actief nikkel geleid. Gebezigd werd de toestel, die voor het onderzoek van de ontleding van oenanthol gebruikt was [3]), met dien verstande, dat het CO_2 zorvuldig bevrijd werd van aanwezige zuurstof, en de uit den electrischen oven tredende dampen eerst door ijs en zout, vervolgens door alkohol en vast koolzuur werden afgekoeld, om tenslotte in een aspirator te worden gezogen. Het cyclohexeen werd aan het begin van den oven uit een klein, capillair uitgetrokken pipetje toegedruppeld, zoodanig, dat de fijne druppeltjes in de buis kwamen ter plaatse waar het koolzuurgas werd ingeleid.

Eerst werden de verkregen produkten qualitatief onderzocht.

De verkregen vloeistof had een geprononceerden benzolgeur, terwijl de karakteristieke geur van het hexeen zoo goed als verdwenen was; zij werd met een mengsel van zwavelzuur-salpeterzuur voorzichtig genitreerd, het verkregen produkt, na gewasschen te zijn, werd gefractioneerd; hetgeen beneden 100° overging werd met tin en zoutzuur bevrijd van nitrobenzol; het distilleerde nu bij 80°, had een stolpunt van 5,°5 en den aangenamen geur van cyclohexaan.

Het boven 100° kokende werd in aniline overgevoerd en als zoodanig aangetoond.

Vervolgens werden eenige kwantitatieve bepalingen gedaan, d.w.z. er werd bepaald hoeveel broom in ijsazijn opl. werd opgenomen, om het gehalte aan onveranderd cyclohexeen te leeren kennen; verder werd volgens de methode van WILLSTÄTTER met actief platina in ijsazijn het hydreeringsgetal bepaald, waaruit na aftrek van de voor de reductie van het cyclohexeen benoodigde waterstof, het

1) Dit laatste volgens HOLLEMAN R. **24**, 21 (1905).

2) Bull. [3] **33**, 270, zie ook WILLSTÄTTER B. **45**, 1464 (1912).

3) Recueil **32**, 27 (1913).

gehalte aan benzol kon worden vastgesteld en eindelijk werden ter nadere contrôle s. gew. en refractie bepaald.

Onderstaande tabel geeft een overzicht van de daarbij verkregen uitkomsten.

TABEL.

Stof	Broomgetal uitgedrukt in mg. per gram stof	Reductiegetal uitgedrukt in ccm. H_2 per gr. stof	Hieruit berekende toestand van het produkt			d_4^{20}		n_D^{20}	
						gev.	ber.	gev.	ber.
Cyclohexeen	1950	270	—			0.8120		1.44617	
Benzol	0	852	—			0.8790		1.50042	
Cyclohexaan	0	0	—			0.7810		1.42691	
			C_6H_{10}	C_6H_6	C_6H_{12}				
Reactie prod. I	68	345	3.5%	39.4%	57.1%	0.8194	0.8207	1.46161	1.4564
„ „ II	77	376	4.0%	41.7%	54.3%	0.8189	0.8231	1.46310	1.4583
„ „ III	95	—				0.8153		1.45962	

Het in den aspirator gezogen gas bevatte belangrijke hoeveelheden kooloxyde; methaan was niet aanwezig.

3. Wij hebben in onze algemeene beschouwing aangenomen, dat bij 180° en bij afwezigheid van een overmaat waterstof naast methaan alleen benzol en cyclohexaan konden aanwezig zijn; men moet echter ook rekening houden met de aanwezigheid van methylcyclopentaan, het isomeer van cyclohexaan, met den stabielen verzadigden vijfring.

Over de verhouding dezer beide isomeren bij gewonen druk is niets bekend.

Aschan[1]) heeft wel gevonden, dat uit 70 gr. C_6H_{12}, nadat dit 2 dagen met 140 gr. watervrij $AlCl_3$ gestaan had en daarna nog eens 48 uur had gekookt, 2.5 gr. van een beneden 78° kokende fractie ontstonden, welke fractie verzadigd was en de algemeene formule $C_n H_{2n}$ bezat, wij kunnen echter daaruit hoogstens het besluit trekken, dat er methylcyclopentaan in kan geweest zijn en dat de beide isomeren naast een geweldige overmaat aluminimumchloride een tijd lang bestaanbaar zijn.

Er is echter wel een overgang van cyclohexaan of van een mengsel

[1]) Ann. **324**, 12 en 85 (1902).

van benzol en waterstof in methylcyclopentaan bij hoogen druk en temperatuur geconstateerd.

Ipatiew[1]) verhitte hoeveelheden van 40 gr. C_6H_{12} met drie gr. Al_2O_3 bij 500—510° en onder een druk van 70 atm. en kon uit een hoeveelheid van totaal 700 gram een weinig van het cyclopentaan-derivaat in vrijheid stellen; daarnaast waren zeer veel aromatische verbindingen en onverzadigde koolwaterstoffen ontstaan.

Ook dit experiment zegt ons niet veel anders, dan dat de koolwaterstoffen naast elkander mogelijk zijn, hetgeen overigens ook niet veel te beteekenen heeft, daar hier, evenmin als bij het onderzoek van Aschan, eenige sprake is van een bereikt evenwicht. Beide experimenten bewijzen, dat Al_2O_3 en $AlCl_3$ slechte katalysatoren voor de verzadigde koolstof-koolstof-binding zijn, gelijk niet anders te verwachten was (z.v.)[2]).

Van veel meer belang is de waarneming, dat benzol in methylcyclopentaan overgaat, wanneer het bij 280° in toegesmolten buis met overmaat HI verhit wordt[3]), omdat hieruit blijkt, dat reeds bij 280° en onder druk het cyclopentaanderivaat stabieler is, dan het cyclohexaan of het mengsel van C_6H_6 en waterstof.

Van een zuivere katalyse is echter ook in dit geval geen sprake, daar hier met een zeer groote overmaat aan HI en I_2 gewerkt is; overigens is deze betere werking van jodium boven $AlCl_3$ in overeenstemming met het feit, dat het element zich zoowel met koolwaterstoffen als met H tot dissociabele verbindingen kan vereenigen, onder omstandigheden, die niet ver van die van den besproken overgang zijn verwijderd (H. J. Prins l.c.).

Ter bestudeering van de verhouding der beide isomeren bij gewonen druk zal men in ieder geval een C-C-activator, zooals nikkel moeten kiezen, al loopt men de kans, dat een gedeelte van het systeem het methaan-evenwicht bereikt.

Dat bij den door ons bestudeerden overgang van het cyclohexeen in benzol en cyclohexaan bij 180° niet veel methylcyclopentaan kan gevormd zijn, blijkt overigens uit de gevonden cijfers voor dichtheid en refractie. Deze bedragen voor het naphteen: $d_4^{19.5} = 0.7488$ resp. $n_D^{19.5} = 1.4096$ [4]), zijn dus veel kleiner dan van het cyclo-

1) B. **44**, 2987 (1911).

2) Daarentegen toonen de zeer groote hoeveelheden hoogere condensatie-producten van aromatisch karakter, dat vooral het $AlCl_3$ de onverzadigde bindingen activeert. Zoodra een verzadigde koolwaterstof, onder invloed van $AlCl_3$ waterstof begint te verlieren, moet deze eigenschap tot de inderdaad waargenomen complicaties leiden.

3) N. N. Kižner. Cent. Bl. 1897 II, 344.

4) Zelinsky. B. **35**, 2684—86 (1902).

hexaan (z. v.). Nu zijn de door ons gevonden dichtheden wel iets beneden de berekende, maar daar tegenover staat, dat de gevonden brekingsindices iets hooger liggen. Daarenboven had het van benzol door nitreering bevrijde produkt bijna het goede stolpunt voor cyclohexaan, terwijl dit door bijmengselen een zeer sterke depressie ondergaat [1]; methylcyclopentaan kan dus na de nitratie niet in hoeveelheden van meer dan 1 °/₀ aanwezig zijn geweest.

SAMENVATTING.

1°. Cyclohexeen is bij 180° en gewonen druk meta-stabiel ten opzichte van het overeenkomstige mengsel van benzol en cyclohexaan.

2°. Cyclohexaan is bij 300° en gewonen druk metastabiel ten opzichte van het overeenkomstige mengsel van benzol en waterstof. (ZELINSKY). Zes ringvormig gebonden koolstofatomen zijn dan driewaardig ten opzichte van de waterstof,

3°. Cyclohexeen is bij 180° en gewonen druk meta-stabiel ten opzichte van het overeenkomstige mengsel van benzol en waterstof.

4°. Cyclohexeen is sterker *over*verzadigd aan waterstof dan het cyclohexaan.

5°. Waarschijnlijk is methylcyclopentaan bij 280° en onder druk stabieler dan het overeenkomstige mengsel van benzol en waterstof en dan cyclohexaan.

6°. Nikkel is in de eerste plaats waterstof-activator; de koolstofactiveering is eerst bij ongeveer 240° belangrijk; bij 180° is deze laatste werking tegenover de eerste te verwaarloozen.

7°. Palladium is een uitnemende waterstof-activator, de koolstofactiveering is nog bij 300° te verwaarloozen (ZELINSKY).

8°. Jodium is vermoedelijk bij 280° en onder druk een sterke waterstof- en een zwakke koolstof-activator. [2])

Lab. voor Org. Scheikunde der

Delft, October 1913. *Technische Hoogeschool.*

---

1) MASCARELLI geeft een Molek. Depr. van ongeveer 200 op (Atti R. [5] **16** I 924 (1907); deze waarde verkregen wij ook bij de bepaling van de smeltlijn van het stelsel C_6H_6—C_6H_{12}, die daardoor een zeer asymmetrisch verloop heeft.

2) Zie Patent Kl-o N⁰. 250236 van 3/8 1910. Zent. Bl. 1912 II, 1084.

Physiologie. — De Heer ZWAARDEMAKER biedt eene mededeeling aan van den Heer L. ARISZ: „*Toestandsveranderingen in gelatineoplossingen*".

(Mede aangeboden door den Heer ERNST COHEN).

In een vroegere mededeeling [1]) zijn een aantal proeven vermeld waaruit bleek, dat een gelatineoplossing door een wijziging van de temperatuur een verandering ondergaat, waardoor de lichtsterkte van het TYNDALL-verschijnsel onder overigens gelijke voorwaarden een andere waarde verkrijgt. Voor de intensiteit van het TYNDALL-verschijnsel is door Lord RAYLEIGH de volgende formule gegeven:

$$I = f\left(\frac{v^2}{\lambda^4 r^2}\right)$$

v = grootte der deeltjes
r = afstand der deeltjes
λ = golflengte

Als deeltjes, die de verstrooiing bewerken, moet men voornamelijk de gelatinedeeltjes beschouwen. Uit de formule kan afgeleid worden dat als de grootte der deeltjes $n^3 \times$ toeneemt (en daar de concentratie gelijkblijft de afstand $n \times$ toeneemt) de intensiteit $n^4 \times$ grooter wordt. Ik geloof dat er dus alle reden is aan te nemen, dat een verandering in de grootte der gelatinedeeltjes aan het onderzochte verschijnsel ten grondslag ligt.

Evenals een aantal andere veranderingen in de gelatineoplossingen steeds volkomen continu plaats hebben, zoo wordt ook nooit bij een bepaalde temperatuur plotseling een intensiteitsverandering van het TYNDALL-verschijnsel waargenomen. Er kan dus niet een temperatuur bestaan, waarbij de grootte der gelatinedeeltjes op eens verandert; veeleer moet aangenomen worden, dat groote en kleine deeltjes altijd naast elkaar voorkomen, en als in een oplossing een verandering van de intensiteit optreedt, wijst dit op een wijziging in de onderlinge verhouding. Het is waarschijnlijk, dat er een groot aantal mogelijke combinaties bestaat; in het volgende zal voor de eenvoudigheid worden aangenomen, dat de gelatine slechts in twee vormen voorkomt, groote (G) en kleine (K) deeltjes, zoodat men kan zeggen:

$$\frac{G}{G+K} = f(T).$$

Ik heb mijn vroegere bepalingen aangevuld door het verband tusschen de temperatuur en de evenwichtsintensiteit bij die temperatuur voor verschillende concentraties vast te stellen. Daarvoor is weer

[1]) Zittingverslag der Academie van Juni 1913.

een glycerine bevattende oplossing gebruikt. Ik heb daarbij niet iederen toestand, die bij een bepaalde temperatuur constant bleef, als een waar evenwicht beschouwd. Dit geschiedde alleen dan, als hij de grens bleek te zijn, die in het verloop van tijd bereikt werd, zoowel als de aanvangsintensiteit een grootere als wanneer zij een kleinere was. In fig. 1 zijn de resultaten voorgesteld. Voor ieder der onderzochte concentraties is de intensiteit bij 70° als eenheid aangenomen; het is dus alleen mogelijk gevolgtrekkingen te maken over de wijze waarop de evenwichtsintensiteit met de temperatuur verandert: tot een vergelijking der absolute waarden voor de verschillende concentraties is de figuur niet geschikt. Voor zoover het karakter van evenwichtslijn vaststaat is de lijn getrokken: indien dit niet het geval is, is zij gestippeld; het gestippelde gedeelte blijft hier buiten beschouwing.

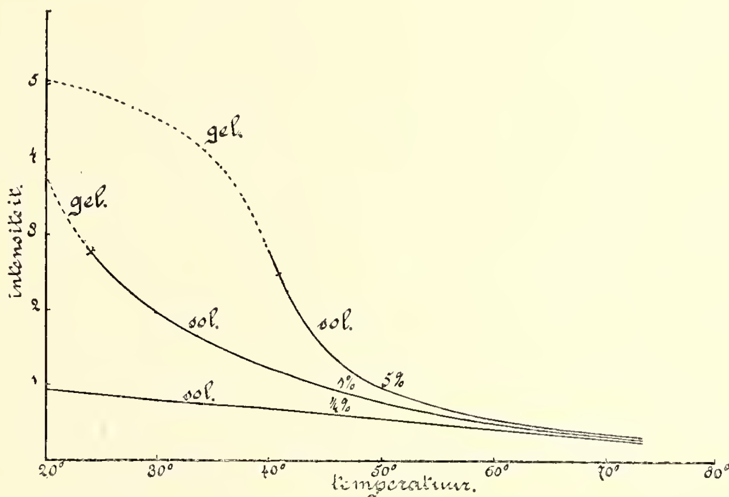


Fig. 1. Verandering van de intensiteit van het TYNDALL-verschijnsel met de temperatuur in een glycerinehoudende $^1/_4$ %, 1 % en 5 % gelatine-oplossing.

Indien de verandering van de intensiteit alleen van de temperatuur afhankelijk was, zouden de krommen voor de verschillende concentraties moeten samenvallen. Dit is echter geenszins het geval: bij de $^1/_4$ % oplossing stijgt de lijn van rechts naar links in het geheele onderzochte temperatuurgebied slechts langzaam. Bij de 1 % oplossing begint bij ± 30° een snellere stijging, en de 5 % oplossing vertoont een zelfde geleidelijke richtingsverandering reeds bij ± 55°. Het is duidelijk, dat de intensiteitsverandering niet alleen van de temperatuur, maar ook van de concentratie (c) der oplossing afhangt. En daar het aantal groote deeltjes naar de intensiteit beoor-

deeld wordt, kan de formule aangevuld worden tot:

$$\frac{G}{G+K}=f(T,c.)$$

In fig. 1 is ook aangegeven bij welke temperatuur de overgang van sol tot gel plaats heeft. Wanneer steeds met het oordeel of de oplossing sol of gel is, gewacht wordt, tot zij zich in evenwicht bevindt, kan nauwkeurig aangegeven worden of bij een temperatuur een vloeibare of vaste toestand behoort. De $^1/_4$ % oplossing is in het onderzochte temperatuurgebied steeds een sol; de 1 % oplossing is een gel beneden 19°, de 5 % oplossing beneden 40°. Voor iedere concentratie kan dus een grenswaarde van het aantal groote deeltjes aangenomen worden; de oplossing is een gel als dat aantal grooter is dan die grenswaarde, en een sol in het tegenovergestelde geval. Die grenswaarde ligt blijkbaar niet waar de sterkere kromming (in fig. 1) begint, maar pas bij een wat lagere temperatuur.

De veranderingen van het aantal groote deeltjes kunnen behalve naar die der TYNDALL-intensiteit, ook naar die der viscositeit beoordeeld worden. Een wijziging van de laatste gaat n.l. altijd met een van de lichtsterkte samen. Het is daarom mogelijk een toenemen der viscositeit als het bewijs te beschouwen dat er groote deeltjes ontstaan, terwijl het verdwijnen daarvan zich als een afnemen der viscositeit moet uiten.

Tot nu toe werden proeven vermeld, waarbij de concentratie constant gehouden werd. Ik wil nu verder de betrekking $\frac{G}{G+K}=f(T,c.)$ onderzoeken voor constante temperatuur. In tegenstelling met de vorige zijn deze proeven alle verricht met een oplossing van gelatine in water zonder eenige toevoeging. De gebruikte gelatine werd vooraf in water van zouten enz. bevrijd en boven H_2SO_4 in vacuo gedroogd.

Het eenvoudigste geval, dat hier wordt aangetroffen, is de verdunning van een gelatineoplossing die een *sol* is. Daartoe werd uitgegaan van een $^1/_2$ % oplossing, die bij 70° gemaakt en daarna 5 dagen op 20° gehouden werd. Gedurende dezen tijd werd een sterke toeneming der viscositeit gevonden, waaruit kon worden opgemaakt dat het aantal groote deeltjes toenam. Deze oplossing werd bij dezelfde temperatuur met een gelijke hoeveelheid water tot $^1/_4$ % verdund, en daarna van tijd tot tijd de verandering van haar viscositeit vastgesteld. Het bleek, dat er een vermindering plaats had. Dit kan op de volgende wijze voorgesteld worden. In fig. 2 is op de ordinaat de viscositeit en op de abscis de concentratie aangegeven. N—N is de evenwichtslijn die zoo getrokken is dat

de viscositeit met stijgend gelatinegehalte toeneemt. Daar de viscositeits veranderingen als gevolg van de verwarming in de $^1/_2$ $^0/_0$ oplossing op het oogenblik der verdunning nog niet waren opgehouden, moet aangenomen worden dat het evenwicht tusschen groote en kleine deeltjes zich nog niet had ingesteld. De toestand bij de conc. c_1 ($^1/_2$ $^0/_0$) moet dus voorgesteld worden door een punt beneden de evenwichtslijn, b.v. a. Op het oogenblik der verdunning van c_1 tot c_2, ondergaat het aantal groote deeltjes slechts een geringe verandering, zoodat bij c_2 de toestand door b voorgesteld worden

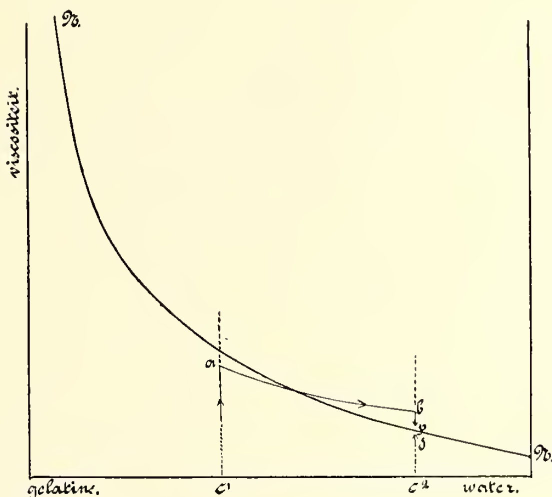


Fig. 2. Invloed van de verdunning van een gelatine-oplossing op de viscositeit.
$N N$ is de evenwichtslijn.
de pijlen geven aan in welke richting een verande. plaats heeft.

kan. Dit punt ligt boven de evenwichtslijn ; een geleidelijk afnemen der viscositeit is hiervan het gevolg, dat pas ophoudt als de evenwichtstoestand p bereikt is.

Dat hierbij werkelijk een nadering tot het evenwicht onder de gegeven temperatuur en concentratie plaats heeft, kan bewezen worden door een gedeelte der verdunde ($^1/_4$ $^0/_0$) oplossing eenige minuten op 70° te verwarmen, en daarna weer op 20° terug te brengen. Bij die hooge temperatuur is de evenwichtsverhouding voor de $^1/_4$ $^0/_0$ oplossing snel bereikt, zoodat er na de afkoeling minder groote deeltjes zijn dan in het evenwicht (in fig. 2 door d voorgesteld); nu moet een toenemen der viscositeit gevonden worden. In tabel I kan men zien, dat werkelijk een neiging bestaat in beide gevallen tot dezelfde eindwaarde te naderen.

TABEL I.

Verandering van de viscositeit met den tijd bij 20° in een $^{1}/_{4}$% oplossing, die bereid is door verdunning van een $^{1}/_{2}$% oplossing (de viscositeit van water bij 20° is als eenheid genomen).

tijd	viscositeit
0	4.62
na 20 uur	4.21
„ 36 „	3.91
„ 60 „	3.52

Verandering van de viscositeit met den tijd bij 20° in dezelfde oplossing na een verwarming op 70°.

tijd	viscositeit
0	1.49
na 20 uur	1.81
„ 36 „	1.89
„ 60 „	1.98

Hetzelfde is ook nog mogelijk gebleken als het aantal groote deeltjes ongeveer de grenswaarde heeft. Bij de $^{1}/_{2}$% oplossing begint bij 12° na 5 dagen gelatineering op te treden. Na de verdunning tot $^{1}/_{4}$% was de mengingstoestand een tijdlang onvolkomen, wat uit de onregelmatige waarden bij de viscositeitsbepaling volgt. De volgende dagen bleken die ongelijkmatigheden te verdwijnen, en kon een duidelijke vermindering der viscositeit worden aangetoond. Ter vergelijking zijn hieronder ook de veranderingen aangegeven, die de $^{1}/_{4}$% oplossing na een voorafgaande verwarming bij 12° vertoont.

TABEL II.

Verandering van de viscositeit met den tijd bij 12° in een $^{1}/_{4}$% oplossing, die bereid is door verdunning van een gegelatineerde $^{1}/_{2}$% oplossing.

tijd	viscositeit
0	± 12.8
na 20 uur	± 12.6
„ 36 „	10.8
„ 60 „	9.95

Verandering van de viscositeit met den tijd bij 12° in dezelfde oplossing na een verwarming op 70°.

tijd	viscositeit
0	1.82
na 20 uur	2.28
„ 36 „	2.35
„ 60 „	2.42

Het is duidelijk dat in deze beide gevallen de evenwichtstoestand pas bereikt is, wanneer alle gelatine gelijkmatig over al het water verdeeld is en de bij die verdunning behooreude verhouding tusschen groote en kleine deeltjes zich heeft ingesteld.

Bij toevoeging van water aan een gelatine-oplossing met zooveel groote deeltjes dat zij in den *gel*-toestand verkeert, zijn de veranderingen meer ingewikkeld. Ik wil ze bij verschillende temperaturen nagaan.

Wordt een blaadje (practisch) watervrije gelatine in veel water van 30° gebracht, en deze temperatuur verder behouden, dan neemt het snel water op, waarbij het voorloopig in den vasten toestand blijft. (*Zwelling*). De snelheid waarmee het water opgenomen wordt, kan door gewichtsbepaling worden vastgesteld. De eerste stadia van dit proces zijn in fig. 3 opgenomen. De lijn vertoont een kromming, die er op wijst dat de snelheid waarmee water opgenomen wordt, met stijgend watergehalte afneemt. Als het watergehalte van de gel echter een zekere grens heeft bereikt, begint een degregatie van de vaste massa; zij valt in vlokken uiteen, die steeds kleiner worden, tot ten slotte een toestand bereikt is, waarbij de gelatine gelijkmatig over het water verdeeld is (*Oplossing*). Deze geheele reeks van veranderingen is op te vatten als een indringen van het water tusschen de gelatinedeeltjes, die aanvankelijk onderling samenhangen, maar welk verband allengs verloren gaat. *Met de woorden zwelling en oplossing worden dus twee gedeelten van hetzelfde proces aangegeven.*

Als droge gelatine en water worden samengebracht bij temperaturen boven 30° heeft hetzelfde proces plaats. Bij 30° duurt het echter meer dan 24 uur voor de eindtoestand bereikt is, bij hoogere temperatuur gaat het veel sneller.

Beneden 30° wordt de snelheid, waarmee het water in de gelatine indringt, nog veel geringer. Zij neemt ook hier met stijgend watergehalte af, maar dit heeft tengevolge dat een gelijkmatige verdeeling van gelatine en water niet meer bereikt wordt. Hoe lager de tem-

TABEL III.

Invloed van de temperatuur op de snelheid waarmee 100 mg. gelatine in water oplost.

Temp.	Duur v. h. oplossen
30°	> 24 uur
35°	2½ "
40°	13 minuten
50°	± 2 "
70°	± 2 "

peratuur, des te geringer is de snelheid waarmee water opgenomen wordt, en bij een des te kleiner watergehalte wordt de snelheid oneindig klein. De blijvende toestand die daarbij bereikt wordt, wordt aangeduid als *zwellingsmaximum*.

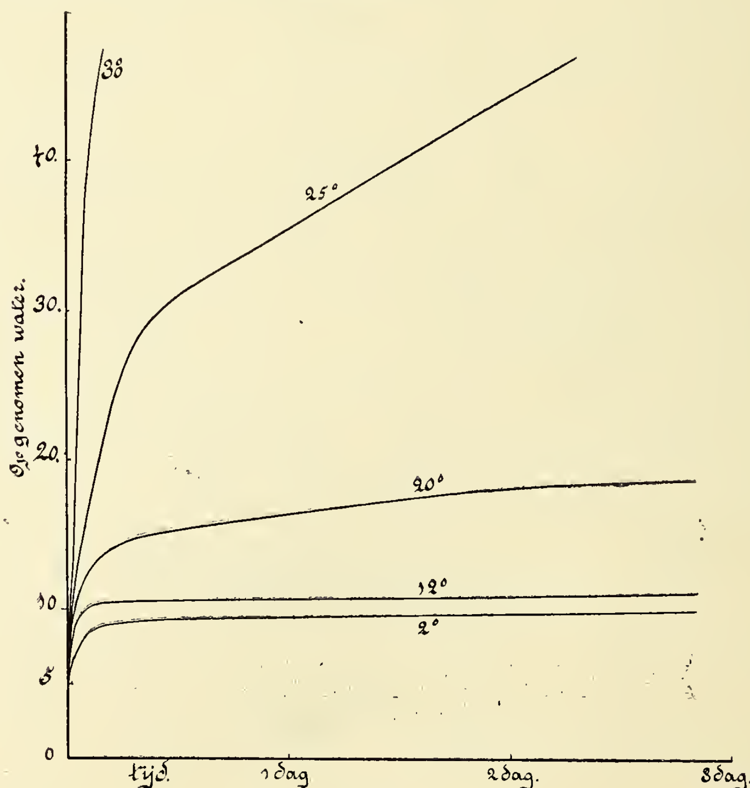


Fig. 3.

Zwelling van gedroogde gelatine in water. De ordinaat geeft aan hoeveel gram water 1 gram gelatine opgenomen heeft.

TABEL IV.

Invloed van de temperatuur op de snelheid waarmee gelatine in water zwelt. Hoeveelheid water die 1 gr. gelatine heeft opgenomen.

	30°	25°	20°	12°	2°
na 2 uur	36.60 gr.	16.00 gr.	12.13 gr.	9.98 gr.	8.44 gr.
„ 7 „	82.90 „	28.60 „	14.81 „	10.51 „	— „
„ 20 „	— „	33.73 „	15.70 „	10.65 „	9.69 „
„ 44 „	— „	42.80 „	18.22 „	11.01 „	10.00 „
„ 68 „	— „	47.52 „	19.64 „	10.98 „	10.09 „

Bij temperaturen beneden 30° wordt evenals daarboven wel een constante toestand bereikt: tusschen beide gevallen bestaat echter een groot verschil; boven 30° is de eindtoestand een gelijkmatige verdeeling van gelatine en water, en dus een waar evenwicht; beneden 30° is in den eindtoestand die gelijkmatige verdeeling nog niet bereikt: *het zwellingsmaximum is een schijnbaar evenwicht.*

Behalve door bovenstaande overwegingen wordt de juistheid van deze stelling bewezen door het feit dat het zwellingsmaximum de kenmerken van een waar evenwicht geheel mist. Wordt een blaadje gelatine, dat in water gezwollen is, met dat water verwarmd op een zoodanige temperatuur dat een gelijkmatige verdeeling van water en gelatine plaats heeft, en daarna weer op de oorspronkelijke temperatuur afgekoeld, dan is er geen sprake van een scheiding in twee phasen, water en „maximaal gezwollen gelatine". De oplossing komt wel is waar ook dan niet in een waar evenwicht, maar de gelijkmatige verdeeling wordt behouden. Bovendien is het echter mogelijk aan te toonen dat bij iedere temperatuur naast water niet een enkel „zwellingsmaximum" kan bestaan, maar er zijn er oneindig vele. Welk in ieder bijzonder geval bereikt wordt, hangt af van den toestand waarin de gelatine met de overmaat water samengebracht is.

In tabel 4 is gebleken, dat watervrije gelatine in water bij 12° een eindtoestand bereikt, waarin het 10-voudig gewicht aan water is opgenomen. Wordt nu een 10°/₀ gelatinegel, die bereid is door watervrije gelatine bij 70° op te lossen, en daarna af te koelen, in overmaat water gebracht, dan blijft het gewicht geenszins onveranderd. Er wordt nog een belangrijke hoeveelheid water opgenomen en wel, afgezien van de eerste uren, met een snelheid, die de zwelling van gedroogde gelatine overtreft. De bepalingen zijn niet voortgezet tot een blijvende toestand optrad, maar de geleidelijke

TABEL V.

Invloed van de concentratie van de gel op de snelheid waarmee zij bij 12° zwelt.
Hoeveelheid water die 1 gr. gelatine heeft opgenomen.

	watervrij gel	10 % gel	5 % gel	2 % gel
na 5 uur	— gr.	12.68 gr.	23.85 gr.	66.90 gr.
„ 20 „	10.65 „	16.59 „	28.23 „	94.70 „
„ 44 „	11.01 „	17.95 „	31.62 „	96.00 „
„ 68 „	10.98 „	18.47 „	32.80 „	97.10 „
„ 92 „	— „	18.70 „	33.80 „	— „

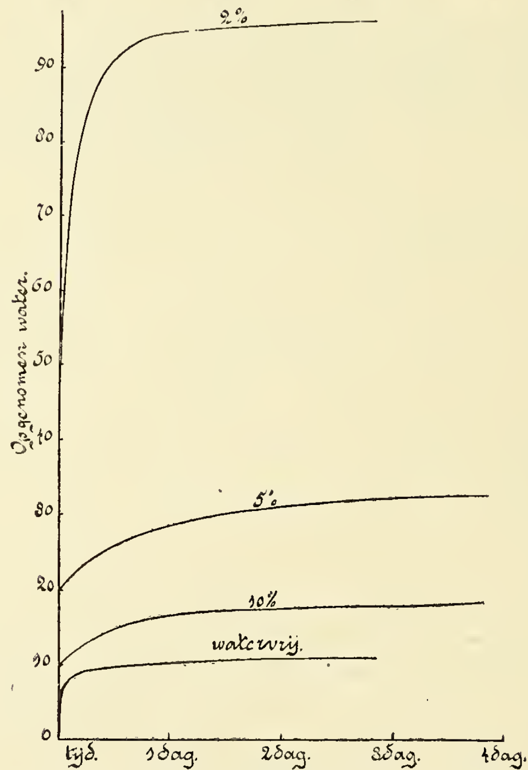


Fig. 4.
Zwelling van gelatine gels met verschillende concentraties.
Het linker einde der krommen geeft aan met hoeveel gram water 1 gram gelatine tot een gel vereenigd was.

vermindering van de snelheid wijst er op dat deze werkelijk moet bestaan, en dan blijft niet een 10 % maar een 5 % gel naast water onveranderd.

Op dezelfde wijze wordt gevonden dat ook een 5 % en een 2 % gel in overmaat water in gewicht toenemen.

Het linker einde van deze lijnen geeft aan de hoeveelheid water, die in de gelatine gel aanwezig was op het oogenblik, dat zij met overmaat water in aanraking werd gebracht. Uit hun verloop kan men zien, dat des te meer water verder opgenomen wordt, en dat de snelheid waarmee dit geschiedt, stijgt, naarmate het watergehalte in den aanvang reeds grooter is. Het verschillend watergehalte kan echter niet het essentieele zijn, want dezelfde concentratie wordt aan het eind van de eene en aan het begin van de andere lijn gevonden. De oorzaak moet in de gelatine liggen.

Het diagram fig. 5 stelt in staat een voorstelling van al deze veranderingen te maken.

Fig. 5. NN is de evenwichtslijn.
GG is de sol-gel grens.
LL is de lijn der zwellingsmaxima.
MM en $M'M$ zijn de grenzen van het gebied, waarin de nadering tot het evenwicht oneindig langzaam plaats heeft.
aa', bb' enz. stellen de veranderingen voor die het stelsel ondergaat.

De gelatine oplossing moet beschouwd worden als een pseudo-ternair stelsel met als componenten: water, groote en kleine deeltjes. De lijn N—N is de evenwichtslijn. Zij is zoo getrokken dat in watervrijen toestand het aantal groote deeltjes de grootste, en in sterke verdunning de kleinste waarde heeft; daarbij is aangenomen,

dat steeds beide soorten deeltjes naast elkaar aanwezig zijn. Of bij constante concentratie een nadering tot de evenwichtswaarde optreedt zal afhangen van de plaats, die het punt, dat den toestand voorstelt, heeft. Het vlak van de figuur links van de evenwichtslijn is door $M—M$ in twee deelen gesplitst, en evenzoo is rechts van de evenwichtslijn een lijn $M'—M'$ aangegeven. Ligt de toestand boven $M—M$ of onder $M'—M'$, dan heeft werkelijk een nadering tot het evenwicht plaats; in het gedeelte der figuur tusschen $M—M$ en $M'—M'$ is de snelheid der nadering echter oneindig klein, zoodat hier iedere toestand practisch constant blijft. Een verandering van het aantal deeltjes kan in dit gebied alleen het gevolg zijn van een verandering der concentratie. Het teekenen van deze beide lijnen berust op de vooronderstelling dat een verandering in het aantal groote deeltjes des te moeilijker zal plaats hebben, naarmate reeds meer groote deeltjes aanwezig zijn en het watergehalte geringer is.

In de tweede plaats is een lijn $G—G$ (sol-gel grens) aangegeven. Zij snijdt de evenwichtslijn in een punt waar het aantal groote deeltjes de bovengenoemde grenswaarde heeft. Verder is aangenomen, dat een oplossing, die uitsluitend uit kleine deeltjes bestaat, reeds bij een zeer gering watergehalte en een, waarin uitsluitend groote deeltjes voorkomen, pas in sterke verdunning een sol is. Een toestand die voorgesteld wordt door een punt links van die lijn, is dus een gel, en rechts daarvan een sol.

Ten slotte is er nog een lijn $L—L$ waarop de verschillende zwellingsmaxima liggen. Het voorkomen van zwellingsmaxima, ofschoon er een neiging bestaat tot een gelijkmatige menging van alle gelatine en water, die in het stelsel aanwezig zijn, leidt tot de voorstelling, dat de gelatinedeeltjes op elkaar een kracht uitoefenen, die zich tegen het uiteendringen bij het opnemen van water verzet. Daar het zwellingsmaximum des te hooger ligt naarmate de zwellende gel minder gelatine bevat, en met geringe concentratie aan gelatine een klein aantal groote deeltjes samengaat, is deze lijn zoo getrokken, dat bij een groot aantal groote deeltjes slechts weinig water opgenomen is, terwijl bij afnemend aantal groote deeltjes het watergehalte toeneemt. Daar bij de grenswaarde het zwellingsmaximum met een toestand van gelijkmatige verdeeling identiek wordt, moet de lijn $L—L$ langzamerhand tot de sol-gel grens $G—G$ naderen en ten slotte daarmee samenvallen. Wordt, terwijl het evenwicht door p wordt aangegeven, de toestand voorgesteld door een punt van de lijn $L—L$ b.v. a', dan wil dit zeggen, dat door de gelatine zooveel water is opgenomen, als de plaats van a' aangeeft, terwijl de rest van het water in vrijen toestand aanwezig is.

Wordt aan een gelatineoplossing, wier toestand door p is voorgesteld, door indrogen water onttrokken, dan neemt de concentratie langzaam toe en vermeerdert het aantal groote deeltjes. De verandering kan langs de lijn $p—a$ geschieden, die geheel rechts van de evenwichtslijn ligt, zoodat in watervrijen toestand een aantal groote deeltjes aanwezig is als door a wordt aangegeven.

Wordt deze gedroogde gelatine plotseling met zooveel water in aanraking gebracht, dat het evenwicht van het stelsel weer door p wordt voorgesteld, dan bestaat er in de eerste plaats een neiging tot opnemen van water, en bovendien een neiging tot vermindering van het aantal groote deeltjes. Als resultante van beide zal de beweging van a in de richting $a—a'$ geschieden; voor het doorloopen van den afstand $a—a'$ is geruime tijd noodig; iedere hoeveelheid opgenomen water doet groote deeltjes verdwijnen en daardoor wordt weer het opnemen van meer water mogelijk; dit gaat voort tot de lijn der zwellingsmaxima is bereikt. Een verder opnemen van water zou moeten geschieden langs de lijn $L—L$, wanneer een vermindering van het aantal groote deeltjes tot de evenwichtswaarde kon plaats hebben. Daar a echter in het vlak tusschen $M—M$ en $M'—M'$ ligt, heeft deze verandering niet plaats en blijft de bereikte toestand bestaan.

Zoo gaat het ook als de verhouding tusschen kleine en groote deeltjes een andere is als a, bv. b of d. In deze gevallen moet de verandering resp. langs $b—b'$ en $d—d'$ geschieden; en met behulp van de figuur is gemakkelijk in te zien dat des te meer water door de gel opgenomen zal worden, naarmate in den aanvang minder groote deetjes aanwezig zijn. Deze kleinere waarden worden gevonden in waterhoudende gels. Het punt b'' kan bereikt worden, zooals in tabel V en fig. 4 is meegedeeld, door een gelatineoplossing met de samenstelling a' te verwarmen, en weer te laten gelatineeren; terwijl daarna een overgang van kleine deeltjes in groote plaats heeft, kan op het tijdstip dat de toestand door b'' wordt voorgesteld, de concentratieverandering plaats hebben, die dan langs $b''—b'$ verloopt, tot de blijvende toestand b' bereikt is.

Naarmate de gelatineoplossing voor de toevoeging van het water reeds meer verdund was, heeft zij terstond na het gelatineeren een kleiner aantal groote deeltjes. Dit houdt in het boven vastgestelde feit, dat een gel in water des te sterker zwelt, naarmate zij te voren al meer water bevatte.

Wordt bij afkoeling ongeveer de sol—gel-grens bereikt, dan verandert door watertoevoeging de toestand langs de lijn $e—e'$, zoodat wel een gelijkmatige verdeeling bereikt wordt, maar de toestand van

het evenwicht nog door een te groot aantal groote deeltjes afwijkt. Dit geval is hetzelfde als waarvan in tab. II sprake was: in het gedeelte van fig. 5 rechts van de G—G grens zijn de veranderingen zooals boven bij verdunning van een geconcentreerde sol beschreven.

Er is reeds op gewezen, dat droge gelatine in water niet „oplost" maar „zwelt", omdat er in dezen toestand veel groote deeltjes zijn. Door een bijzondere behandeling van een gelatineoplossing is echter de gelatine watervrij te verkrijgen in een dergelijken toestand, dat zij bijna geheel uit kleine deeltjes bestaat. Deze toestand kan in fig. 5 door h worden voorgesteld. Wordt aan gelatine in dezen toestand zooveel water toegevoegd, dat het evenwicht van het stelsel naar p wordt gebracht, dan moet de verandering door de lijn h—h' worden voorgesteld en een volkomen homogene toestand van gelijkmatige verdeeling van gelatine en water ook bij 12° optreden.

De scheiding tusschen gelatine en water moet in dit geval niet bewerkt worden door indrogen, maar door bevriezen. Wordt een verdunde gelatineoplossing ($^1/_4\ ^0/_0$) van $\pm$ 70° plotseling beneden het vriespunt gebracht, dan komt de gelatine daarbij zeer snel in het temperatuurgebied, waar een verandering practisch niet meer plaats heeft. Bij de ijsvorming wordt al het water er aan onttrokken zonder dat er groote deeltjes kunnen ontstaan. Door de temperatuur vervolgens boven het vriespunt te brengen wordt deze watervrije gelatine met overmaat water in aanraking gebracht, waarbij terstond een toestand van volkomen homogeniteit optreedt; niet alleen is de oplossing geheel doorschijnend, er is geen enkele plaatselijke ongelijkheid te zien en door een viscosimeter vloeit ze zoo regelmatig, als alleen van volkomen homogene vloeistoffen verwacht kan worden.

Ontstaan bij het bevriezen veel groote deeltjes, dan is de mogelijkheid van een volkomen gelijkmatige verdeeling na het ontdooien uitgesloten. Het opnemen van water door de gelatine volgt het type der zwelling. Wij hebben dan als het ware oneindig vele kleine gelstukjes, die alle hun individualiteit behouden. Men verkrijgt een min of meer troebele, opake massa, die zonder verwarming niet meer helder wordt.

Ten slotte nog een opmerking over de beteekenis van de hoeveelheid water waarmede de gelatine wordt samengebracht. Het is voor de zwelling vrijwel onverschillig of zooveel water wordt toegevoegd, dat de evenwichtstoestand p dan wel r wordt. Is de hoeveelheid water echter zeer gering, dan is dit anders. In dit geval zal, als voor de watervrije gelatine de toestand a (fig. 5) wordt aangenomen niet een zoo groote neiging tot vermindering van het aantal groote deeltjes bestaan, dat de verandering door a — a' wordt voorgesteld;

maar er zal een lijn gevolgd worden, waarlangs het aantal groote deeltjes maar weinig verandert: a—z. De verandering kan natuurlijk zoover gaan tot de lijn der zwellingsmaxima L—L bereikt is en niet verder; en deze wordt hier zooals uit de fig. is te zien, bereikt bij een geringer watergehalte dan wanneer de verandering door a—a' wordt voorgesteld. Toevoering van slechts een zeer kleine hoeveelheid water heeft plaats, als de droge gelatine met waterdamp wordt in aanraking gebracht. Zwelling in waterdamp en in water kan niet tot hetzelfde resultaat voeren.

Men zal hier het door VON SCHROEDER *beschreven paradoxale verschijnsel herkennen, dat gelatine die in damp maximaal gezwollen is, nog veel meer water opneemt als zij daarna in vloeibaar water overgebracht wordt,* wat naar hij meende met de tweede hoofdwet strijdt. Aan de hand van de gegeven beschouwingen kan men zich een voorstelling vormen welke invloeden hierbij werkzaam zijn.

Scheikunde. — De Heer SCHREINEMAKERS biedt eene mededeeling aan over: „*Evenwichten in ternaire stelsels* IX."

Wij zullen thans het vierphasenevenwicht $F + F' + L + G$ in verband met de verzadigings- en dampverzadigingskurven onder eigen dampdruk van F en van F' beschouwen.

Deze verzadigingskurven onder eigen dampdruk kunnen ten opzichte van elkaar op verschillende wijze liggen. 1°. zij snijden elkaar; 2°. zij raken elkaar; 3°. zij liggen buiten elkaar; 4°. de eene omsluit de andere.

Beschouwen wij eerst fig. 2, waarin de voluitgetrokkene kurven de verzadigings-, de gestippelde kurven de dampverzadigingskurven van F en F' onder eigen dampdruk voorstellen.

Bij de beschouwde temperatuur is dus iedere vloeistof van kurve $f\,x\,y\,g$ met vast F verzadigd en met een damp der bijbehoorende kurve f_1g_1 in evenwicht; iedere vloeistof van kurve $f\,x'\,y'\,g$ is met vast F' verzadigd en met een damp van de bijbehoorende kurve f_1g_1 in evenwicht. Daar al deze vloeistoffen onder eigen dampdruk staan, zoo verandert, zooals wij vroeger gezien hebben, de druk langs deze kurven.

Men kan zich nu de volgende vraag stellen. Beschouwt men f als een punt der verzadigingskurve van F, dan behoort het tot een druk P; beschouwt men f als een punt der verzadigingskurve van

F', dan behoort het tot een druk P'. Zijn P en P' nu gelijk of verschillend?

Bij den druk P bestaat dus het stelsel $F + L_f + G$ en bij den druk P' het stelsel $F' + L_f + G'$. Nu kan echter eene bepaalde vloeistof L_f bij eene bepaalde temperatuur niet bij twee verschillende drukken met damp in evenwicht zijn. P en P' moeten dus gelijk zijn. Verder volgt dan echter ook dat de beide dampen G en G' gelijk zijn; wij noemen dezen damp G_{f_1}. Het snijpunt f der twee verzadigingskurven onder eigen dampdruk beteekent dus dat bij een bepaalden druk zoowel het driephasenevenwicht $F + L_f + G_{f_1}$ als $F' + L_f + G_{f_1}$ kan optreden. Bij ieder snijpunt f der verzadigingskurven behoort dus een bepaald snijpunt f_1 der dampverzadigingskurven onder eigen dampdruk. Hieruit volgt: het snijpunt f stelt de vloeistof L, het bijbehoorende snijpunt f_1 den damp G van het vierphasenevenwicht $F + F' + L + G$ voor; met andere woorden: f stelt de onder eigen dampdruk met $F + F'$ verzadigde oplossing voor; f_1 is de bijbehoorende damp. Hetzelfde geldt natuurlijk ook voor de snijpunten g en g_1.

Men vindt dus in fig. 2 de volgende evenwichten.

1°. Eene reeks van onder eigen dampdruk met F verzadigde oplossingen met hun bijbehoorende dampen; dus het stelsel $F + L + G$.

2°. Eene reeks van onder eigen dampdruk met F' verzadigde oplossingen met hun bijbehoorende dampen; dus het stelsel $F' + L + G$.

3°. Twee onder eigen dampdruk met $F + F'$ verzadigde oplossingen met hun bijbehoorende dampen; dus het stelsel $F + F' + L + G$. Het eene bestaat bij den druk P_f met de vloeistof f en den damp f_1; het andere bij den druk P_g met de vloeistof g en den damp g_1. P_f en P_g zijn in het algemeen verschillend en kunnen slechts bij uitzondering gelijk zijn.

Ter afkorting zullen wij in het vervolg het snijpunt van twee verzadigingskurven onder eigen dampdruk „vloeistofsnijpunt" en het snijpunt van twee dampverzadigingskurven onder eigen dampdruk: „dampsnijpunt" noemen.

Wij denken ons nu in de fig. 1—3 (VIII) de verzadigings- en dampverzadigingskurven onder eigen dampdruk van F en F' geteekend; het is duidelijk dat de vloeistofsnijpunten op de vloeistofkurve $a\,c$ en de dampsnijpunten op de dampkurve a_1c_1 van het vierphasenevenwicht vallen. In fig. 1, die met fig. 1 (VIII) overeenkomt, zijn enkele dezer kurven ten deele geteekend.

Wij nemen op de vloeistofkurve $a\,c$ [fig. 1—3 (VIII)] een punt N, dat met het maximumtemperatuurpunt N van fig. 4 (VIII) over-



Fig. 1.

eenkomt; op de dampkurve a_1c_1 denken wij ons het bijbehoorende punt N_1. Wij kunnen nu twee gevallen onderscheiden naargelang bij het (congruente of incongruente) smelten van $F+F'$ het volume toe- of afneemt. Om met onze vorige afleidingen in overeenstemming te blijven zullen wij aannemen dat het volume toeneemt. Uit fig. 4 (VIII) ziet men dat de punten N, S en D (en dus ook de bijbehoorende punten N_1, S_1 en D_1) dan ten opzichte van elkaar moeten liggen als in fig. 1.

De vloeistofkurve (fig. 1) heeft dus in N en de dampkurve in N_1 hare maximumtemperatuur. Op de vloeistofkurve neemt de temperatuur dus van N uit, op de dampkurve dus van N_1 uit in beide richtingen af.

Wij nemen nu eene temperatuur T_1 lager dan de maximumsublimatietemperatuur T_D; de bij deze temperatuur T_1 behoorende en in de figuur slechts ten deele geteekende verzadigings- en dampverzadigingskurven onder eigen dampdruk zijn met 1 genummerd.

Het volledige diagram vindt men in fig. 2. Uit eene beschouwing der fig. 1 en 1—3 (VIII) volgt dat, zooals in fig. 2 ook geteekend is, bij temperaturen lager dan het maximumsublimatiepunt de beide vloeistof- en eveneens de beide dampsnijpunten ten opzichte van FF' in oppositie liggen.

Wij nemen nu eene temperatuur T_2 tusschen het maximumsublimatiepunt T_D en het minimumsmeltpunt T_S. De bij deze temperatuur T_2 behoorende en in de figuur slechts ten deele geteekende verzadigings- en dampverzadigingskurve onder eigen dampdruk zijn door 2 aangegeven. Een der vloeistofsnijpunten ligt tusschen S en D, het bijbehoorende dampsnijpunt tusschen S_1 en D_1. Het volledige diagram vindt men in fig. 3. De punten f en g liggen ten opzichte der lijn FF' in oppositie, f_1 en g_1 in conjunctie. De figuren 2 en 3 verschillen slechts van elkaar door de ligging van het punt g_1 ten opzichte van de lijn FF'. Bij den overgang van fig. 2 in fig. 3 valt het punt g_1 op de lijn FF'; dit is het geval bij de maximumsublimatietemperatuur T_D; de punten g en g_1 van deze overgangsfiguur komen dan met de punten D en D_1 van fig. 1 overeen.

Wij nemen nu in fig. 1 eene temperatuur T_3 tusschen het minimumsmeltpunt T_S en het maximumtemperatuurpunt T_N. De bij deze temperatuur behoorende verzadigings- en dampverzadigingskurven onder eigen dampdruk zijn ten deele geteekend en door 4 aangegeven. Een der vloeistofsnijpunten ligt tusschen S en N, het bijbehoorende dampsnijpunt tusschen S_1 en N_1. Fig. 4 geeft het volledige diagram. De punten f en g liggen evenals de punten f_1 en g_1 ten opzichte der lijn FF' in conjunctie. Bij den overgang van fig. 3 in fig. 4 valt het punt g op de lijn FF'; dit is het geval bij het minimumsmeltpunt T_S. De punten g en g_1 van deze overgangsfiguur komen dan met de punten S en S_1 van fig. 1 overeen.

Bij de maximumtemperatuur T_N raken de beide verzadigingskurven elkaar in N, de beide dampverzadigingskurven elkaar in N_1. Het volledige diagram vindt men in fig. 5. Er bestaat bij deze temperatuur dus slechts eene enkele oplossing (N), die onder eigen dampdruk met $F + F'$ verzadigd is; de bijbehoorende damp is door N_1 voorgesteld.

Verhoogt men de temperatuur nog verder dan vallen zoo wel de beide verzadigings- als de beide dampverzadigingskurven buiten elkaar om ten slotte te verdwijnen. Op welke wijze dit gebeurt is reeds in mededeeling I beschreven.

Bij de afleiding der diagrammen 2—5 zijn wij in hoofdzaak van fig. 1 uitgegaan, waarin de punten F, F', S en D_1 liggen zooals in type 1. Daar wij echter vroeger gezien hebben dat men 12 typen onderscheiden kan, zoo zullen wij thans het optreden van twee verzadigings- en dampverzadigingskurven onder eigen dampdruk van uit een ander standpunt beschouwen. Wij zullen nl., naargelang de temperatuur, 7 hoofdgroepen onderscheiden. Wij nemen daarbij eerst weer aan dat bij het (congruente of incongruente) smelten van $F + F'$ het volume toeneemt. De punten N, S en D liggen dus ten opzichte van elkaar als in fig. 4 (VIII) en 1.

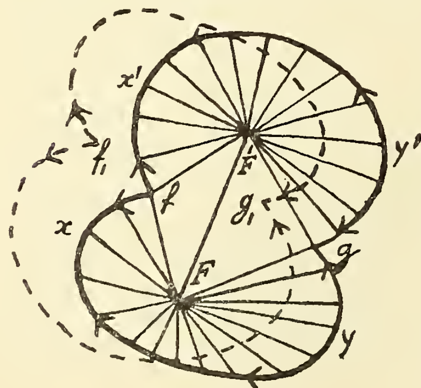


Fig. 2.

I. De temperatuur is lager dan het maximum-sublimatiepunt (T_D). Het is gemakkelijk in te zien dat niet alleen de beide vloeistofsnijpunten maar ook de beide dampsnijpunten ten opzichte der lijn FF' in oppositie liggen.

Van de vele diagrammen, die aan deze voorwaarde voldoen, is er een in fig. 2 geteekend. De punten F, F', f en g liggen in deze figuur

zoo, dat zij de hoekpunten van een vierhoek vormen; zij kunnen ook een driehoek vormen, welke het punt F of F' omsluit. Hetzelfde geldt voor de punten F, F', f_1 en g_1.

Behalve in bovengenoemde punten kunnen de verschillende diagrammen ook nog onderling verschillen ten opzichte van de reacties, die in elk der beide vierphasensystemen $F + F' + L + G$ kunnen optreden. Voor het stelsel $F + F' +$ vloeistof $g +$ damp g_1 onderscheiden wij de volgende gevallen.

a. Punt g_1 ligt binnen driehoek $FF'g$.
Reactie: $F + F' + L \rightleftarrows G$.

b. De punten vormen een vierhoek; lijn Fg_1 snijdt $F'g$.
Reactie: $F' + L \rightleftarrows F + G$.

c. De punten vormen een vierhoek; lijn Fg snijdt $F'g_1$.
Reactie: $F + L \rightleftarrows F' + G$.

d. Punt g ligt binnen driehoek $FF'g_1$.
Reactie: $L \rightleftarrows F + F' + G$.

Voor het stelsel $F + F' +$ vloeistof $f +$ damp f_1 kunnen wij natuurlijk dezelfde gevallen onderscheiden.

Beschouwt men de bovenstaande reacties in de richting van links naar rechts, dan vormt zich damp en neemt het volume dus toe. De driephasen-evenwichten, die zich vormen als de reacties van links naar rechts verloopen, bestaan dus bij lagere, en die zich vormen, als de reacties van rechts naar links verloopen, bestaan dus bij hoogere drukken dan het vierphasen-evenwicht. Men leidt hieruit nu gemakkelijk het volgende af; van uit het snijpunt der beide verzadigingskurven onder eigen dampdruk neemt de druk

1°. langs beide kurven af, als reactie *a*.

2°. langs de eene kurve toe en langs de andere af, als reactie *b* of *c*.

3°. langs beide kurven toe, als reactie *d* in het vierphasen-evenwicht optreedt.

Hetzelfde geldt natuurlijk ook voor de beide dampverzadigingskurven onder eigen dampdruk. In fig. 2 is, zooals uit de ligging der snijpunten volgt, voor het evenwicht $F + F' +$ vloeistof $g +$ damp g_1 de reactie *a*, voor het evenwicht $F + F' +$ vloeistof $f +$ damp f_1 de reactie *d* aangenomen. De drukveranderingen langs de kurven in de nabijheid der snijpunten dezer figuur zijn met de voorafgaande beschouwingen in overeenstemming.

Het is duidelijk dat er nog vele andere gevallen mogelijk zijn, die men krijgt door de reacties *a*—*d* twee aan twee te combineeren. Men moet hierbij echter bedenken dat in de onmiddellijke nabijheid van het maximumsublimatiepunt slechts de reacties *a*, *b* en *c* kunnen

optreden (men zie de reactiereeksen A_1, B_1 en C_1). Reactie d treedt slechts op grooteren afstand van dit punt op.

Men kan de verschillende gevallen ook nog van uit een ander standpunt beschouwen. Wij nemen daartoe twee verzadigings- en hun bijbehoorende dampverzadigingskurven. Wij laten deze elkaar zóó snijden, dat zoowel de beide vloeistof- als ook de beide dampsnijpunten ten opzichte der lijn FF' in oppositie liggen.

Beschouwt men alleen stabiele toestanden, dan blijft van elke kurve slechts een gedeelte over. Men kan nu, naar gelang de maximum- en minimumdrukpunten op de stabiele of metastabiele gedeelten dezer kurven liggen, verschillende gevallen onderscheiden, die met de boven besprokene overeenstemmen. Het is duidelijk dat met ieder stabiel of metastabiel maximum- of minimumdrukpunt van eene verzadigingskurve ook een dergelijk stabiel of metastabielpunt van de bijbehoorende dampverzadigingskurve overeenstemt.

In fig. 2 zijn de maximumdrukpunten door x en x', de minimumdrukpunten der verzadigingskurven door y en y' aangegeven. Deze beide kurven snijden elkaar in fig. 2 zoo, dat deze vier punten stabiel zijn. De bijbehoorende (in de figuur niet geteekende) vier punten op de dampverzadigingskurven zijn dus eveneens stabiel.

II. De temperatuur is gelijk aan het maximum-sublimatiepunt (T_D). De beide vloeistofsnijpunten liggen ten opzichte der lijn FF' in oppositie; een der dampsnijpunten ligt op de lijn FF'. Men denke zich in fig. 2 of 3 het punt g_1 op de lijn FF'. Treedt eene congruente sublimatie op, dan ligt g_1, treedt eene incongruente op, dan ligt F of F' tusschen de beide andere punten.

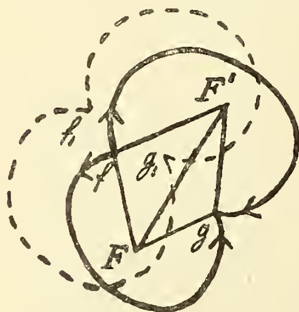


Fig. 3.

III. De temperatuur is hooger dan het maximumsublimatiepunt (T_D), lager dan het minimumsmeltpunt T_S.

De beide vloeistofsnijpunten liggen ten opzichte der lijn FF' in oppositie; de beide dampsnijpunten in conjunctie. Van de vele diagrammen, die aan deze voorwaarde voldoen, is er een in fig. 3 geteekend. In het evenwicht $F + F' +$ vloeist. $g +$ damp g_1 treedt nu niet meer een der reacties a—d op, maar een der reacties:

$e)\ F + F' \rightleftarrows L + G \quad f)\ F \rightleftarrows F' + L + G \quad g)\ F' \rightleftarrows F + L + G.$

In fig. 3 treedt, zooals uit de ligging der punten g en g_1 volgt, reactie e op. Hieruit volgt dat de druk langs beide kurven van g uit afneemt.

IV. De temperatuur is gelijk aan het minimumsmeltpunt (T_S).

De beide damppunten liggen ten opzichte der lijn FF' in conjunctie; een der vloeistofsnijpunten ligt op de lijn FF'. Men denke zich in fig. 3 of 4 het punt g op de lijn FF'; wij zullen deze figuur dan fig. $3a$ noemen. Treedt eene congruente smelting op dan ligt g, treedt eene incongruente op, dan ligt F of F' tusschen de beide andere punten.

Wij hebben vroeger gezien dat het minimumsmeltpunt T_S van het komplex $F+F'$ lager kan zijn dan dat van een der beide stoffen F of F' afzonderlijk. Denkt men zich in fig. $3a$ de verzadigingskurve van F exphasig, dan is T_S dus lager dan het minimumsmeltpunt van F; zijn de beide verzadigingskurven in fig. $3a$ exphasig, dan is T_S lager dan het minimumsmeltpunt van elk der beide stoffen F en F'. Daar exphasige verzadigingskurven zich over het algemeen niet ver van F en F' verwijderen, zoo zal dit laatste geval alleen kunnen optreden, als de punten F en F' dicht bij elkaar liggen, dus als de beide verbindingen slechts weinig in samenstelling verschillen.

V. De temperatuur is hooger dan het minimumsmeltpunt (T_S), lager dan het maximumtemperatuurpunt T_N.

De vier snijpunten liggen alle aan dezelfde zijde der lijn FF'. Van de vele mogelijke diagrammen is er in fig. 4 een geteekend.

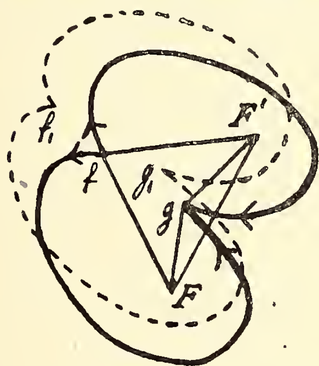


Fig. 4.

Zoolang het punt g zich nog in de nabijheid der lijn FF' bevindt, kan in het vierphasen-evenwicht $F+F'+$ vloeist. $g+$ damp g_1 reactie a niet optreden, maar treedt een der reacties $b-d$ op. In fig. 4 treedt, zooals uit de ligging der punten g en g_1 volgt, reactie d, dus: $L \rightleftarrows F+F'+G$ op.

Bij het verloop dezer reactie van links naar rechts vormt zich damp. Ofschoon hierbij in het algemeen het volume toeneemt, zoo is dit hier echter niet het geval, en neemt het volume af. Wij hebben nl. vroeger gezien dat in punten tusschen N en S deze dampvorming onder volumeafname plaats vindt. Daar de driephasenevenwichten $F+L+G$ en $F'+L+G$ zich hier vormen, als de reactie van rechts naar links verloopt, zoo bestaan deze beide evenwichten bij drukken lager dan die van het vierphasenevenwicht. Op beide verzadigingskurven onder eigen dampdruk neemt de druk dus van uit het punt g af.

In het stelsel $F+F'+L+G$ neemt het volume bij dampvorming natuurlijk toe.

VI. De temperatuur is gelijk aan het maximumtemperatuurpunt T_N. De beide verzadigingskurven onder eigen dampdruk raken elkaar; hetzelfde geldt voor de beide dampverzadigingskurven. Beide raakpunten liggen aan dezelfde zijde der lijn FF'. Van de vele mogelijke gevallen is er een in fig. 5 geteekend. Daar het punt N zich in het algemeen in de nabijheid van de lijn FF' bevindt, zoo zal in het algemeen ook in het vierphasenevenwicht niet reactie a maar een der reacties b—d optreden.

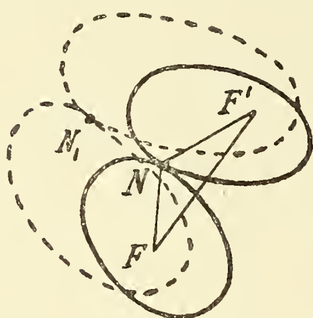


Fig. 5.

In fig. 5 raken de kurven elkaar uitwendig; het is duidelijk dat eveneens eene inwendige raking kan plaats vinden. Ook kunnen een of meer der vier kurven exphasig zijn.

Uit onze vroegere beschouwingen volgt dat bij eene reactie tusschen de vier phasen van het stelsel $F + F' +$ vloeist. $N +$ damp N_1 het volume onveranderd blijft. Terwijl het raakpunt van twee verzadigingskurven onder konstanten druk op de lijn FF' ligt, (met uitzondering van meta-stabiele raakpunten, die, als er ontmenging optreedt, op de spinodale lijn kunnen liggen), valt het raakpunt van twee verzadigingskurven onder eigen dampdruk steeds buiten de lijn FF'.

VII. De temperatuur is hooger dan het maximum-temperatuurpunt T_N.

De beide verzadigingskurven onder eigen dampdruk snijden noch raken elkaar; zij liggen òf buiten elkaar, òf wel de eene omsluit de andere. Hetzelfde geldt natuurlijk ook voor de beide dampverzadigingskurven onder eigen dampdruk.

Wij hebben hiervoor uit fig. 1 afgeleid, dat bij de maximaal-temperatuur T_N de beide verzadigings- en evenzoo de beide dampverzadigingskurven onder eigen dampdruk elkaar raken en ook dat beide raakpunten niet op de verbindingslijn FF' der vaste phasen liggen. Dit volgt ook uit de vergelijkingen dezer kurven.

De verzadigingskurve onder eigen dampdruk van F is, zooals wij vroeger (8 en 9 (II)) gezien hebben, bepaald door:

$$[(x-\alpha) r + (y-\beta) s]\, dx + [(x-\alpha) s + (y-\beta) t]\, dy = A \,.\, dP \quad . \quad (1)$$

$$[(x_1-x) r + (y_1-y) s]\, dx + [(x_1-x) s + (y_1-y) t]\, dy = C \,.\, dP \quad . \quad (2)$$

Hiervoor kan men, na eliminatie van dP schrijven:

$$\{(x-\alpha) C-(x_1-x) A\}(rdx + sdy) + \{(y-\beta) C-(y_1-y) A\}(sdx + tdy) = 0 \quad (3)$$

Voor de verzadigingskurve onder eigen dampdruk van F' heeft men:

$$\{(x-\alpha')C-(x_1-x)A'\}(rdx+sdy)+\{(y-\beta')C-(y_1-y)A'\}(sdx+tdy)=0 \quad (4)$$

Als nu de beide verzadigingskurven onder eigen dampdruk elkaar raken, dan moet voor dit raakpunt $\frac{dy}{dx}$ uit (3) en (4) dezelfde waarde hebben. Dit is het geval als:

$$\frac{(x-\alpha)C-(x_1-x)A}{(x-\alpha')C-(x_1-x)A'}=\frac{(y-\beta)C-(y_1-y)A}{(y-\beta')C-(y_1-y)A'} \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Substitueert men hierin de waarden van A, A' en C dan vindt men na herleiding:

$$n\,v+n'\,v'+m\,V+m_1\,V_1=o. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

waarin n, n', m en m_1 dezelfde waarden hebben, als in (6) (VIII).

Aan (6) wordt niet voldaan door een punt der lijn FF'; in dit geval wordt nl. $m_1=o$ en zou dus nog tegelijkertijd aan:

$$n\,v+n'\,v'+m\,V=o \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

voldaan moeten zijn. Daar de waarde van het eerste lid van (7) echter van de volumina der drie phasen F, F' en L afhangt, zoo is aan (7) in het algemeen niet voldaan. Dit volgt ook uit de beteekenis van het eerste lid van (7): dit stelt nl. de volumeverandering voor die in het minimumsmeltpunt van het komplex $F+F'$ optreedt en deze is natuurlijk slechts bij hooge uitzondering nul.

Het eerste lid van (6) stelt, zooals wij vroeger gezien hebben, de volumeverandering ΔV voor, die bij eene reactie in het vierphasensysteem $F+F'+L+G$ optreedt. In overeenstemming met vroeger vinden wij dus dat twee verzadigingskurven onder eigen dampdruk elkaar raken, als de vierphasenreactie zonder volumeverandering verloopt.

Berekent men de voorwaarde opdat twee dampverzadigingskurven elkaar raken, dan vindt men een vorm, dien men uit (6) afleidt door daarin x, y en V door x_1, y_1 en V_1 en omgekeerd te vervangen. Men vindt dan weer de voorwaarde (6) terug. Hieruit volgt: als twee verzadigingskurven onder eigen dampdruk elkaar raken, dan raken elkaar ook hun bijbehoorende dampverzadigingskurven en omgekeerd. Dit is het geval als de vierphasenreactie zonder volumeverandering verloopt.

Bij de beschouwing der fig. 2—5 hebben wij verondersteld dat in de vierphasensystemen steeds eene vierphasenreactie optreedt. Als overgangsgeval kan echter ook eene driephasenreactie optreden.

Beperkt men zich tot het optreden van zulke reacties tusschen vloeistof, damp en een der vaste stoffen, dan zijn deze: *h*) $F+L \rightleftarrows G$ *i*) $L \rightleftarrows F+G$ *j*) $F \rightleftarrows L+G$ *k*) $F'+L \rightleftarrows G$ *l*) $L \rightleftarrows F'+G$ *m*) $F' \rightleftarrows L+G$.

In het vierphasenevenwicht $F + F'$ + vloeist. g + damp g_1 (fig. 2, 3 en 4) treedt reactie h, i of j op, als de punten F, g en g_1 op eene rechte lijn vallen. Reactie h treedt op als het punt g_1, reactie i als het punt g en reactie j als het punt F tusschen de beide andere punten ligt.

Liggen echter de drie punten F, g en g_1 op eene rechte lijn, dan is, zooals wij vroeger gezien hebben, de druk voor het stelsel F + vloeist. g + damp g_1 maximum of minimum. Het punt g is dan het maximum- of minimumdrukpunt der verzadigings — het punt g_1 zulk der dampverzadigingskurve onder eigen dampdruk van F.

In fig. 2 valt dus het punt g met het punt y of het punt f met het punt x samen.

Men kan het vorige ook zoo uitdrukken: treedt in het evenwicht $F + F' + L + G$ een der driephasenreacties h—m op, dan ligt op de vloeistofkurve van dit evenwicht een maximum- of minimumdrukpunt van eene verzadigings-, en op de damplijn van dit evenwicht een dergelijk punt van eene dampverzadigingskurve onder eigen dampdruk.

In verband met de vroeger (mededeeling VIII) afgeleide eigenschappen vinden wij dus: treedt in het vierphasenevenwicht $F + F' + L + G$ eene driephasenreactie tusschen vloeistof, gas en een der vaste stoffen op, dan:

1° raken elkaar in het P, T-diagram de vierphasenkurve, de grenskurve van die stof en de tot dit punt behoorende oplossingsbaan dezer stof.

2° ligt in het concentratiediagram op de vloeistofkurve van het vierphasenevenwicht een maximum- of minimumdrukpunt der verzadigings-, op de dampkurve van dit evenwicht een dergelijk punt van de dampverzadigingskurve onder eigen dampdruk van die stof.

Treedt een der sub 1° of 2° vermelde eigenschappen op, dan treedt omgekeerd ook in het vierphasenevenwicht de bovengenoemde driephasenreactie op.

Wij hebben boven alleen het geval behandeld dat bij het congruente of incongruente smelten van het komplex $F + F'$ het volume toeneemt; bij volumeafname treden overeenkomstige eigenschappen op, die de lezer gemakkelijk kan afleiden.

Op dezelfde wijze, waarop wij hiervoor de eigenschappen van twee verzadigings- en dampverzadigingskurven onder eigen dampdruk hebben afgeleid, kan de lezer ook het optreden van twee kookpunts- en hun bijbehoorende dampkurven beschouwen.

(Wordt vervolgd).

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt een mededeeling aan van den Heer J. D. VAN DER WAALS JR.: *„Over de verdeelingswet der energie.”* IV.

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

§ 12. In mijn voorgaande mededeelingen over dit onderwerp ben ik uitgegaan van de oudere formule van PLANCK, waarbij geen nulpuntsenergie wordt aangenomen. Er zijn ook groote moeilijkheden aan een dergelijke aanname verbonden. Deze moeilijkheden liggen mijns inziens niet zoo zeer in de onderstelling, dat een vibrator, trillende met geringer energie dan νh, geen energie zou uitstralen [1]), — immers iets dergelijks zou reeds voorkomen bij een lading, die zich binnen een volmaakt geleidend omhulsel bewoog, — dan wel daarin, dat wordt aangenomen, dat van buiten komende straling toch op normale wijze op het electron inwerkt en het in trilling brengt. [2])

Niettegenstaande deze moeilijkheden wordt de nieuwere formule van PLANCK voor de energie van een vibrator in den laatsten tijd door verschillende natuurkundigen verkozen. De quantitatieve gronden die daarvoor aangevoerd worden schijnen nog vrij onzeker te zijn. Zoo kon EHRENFEST [3]) het verloop der soortelijke warmte van waterstof verklaren zonder nulpuntsenergie aan te nemen, terwijl EINSTEIN en STERN [4]) in dat verloop een bewijs voor het bestaan der nulpuntsenergie zagen.

---

1) In zekeren zin moet men eigenlijk zeggen, dat de vibratoren van PLANCK, ook wanneer zij minder energie dan een quant bevatten, wèl emitteeren. Immers zij absorbeeren energie en absorptie is een soort emissie. Denkt men zich b.v. een lichtbron en een zwart scherm en onderzoekt men het licht achter het scherm met behulp der vertraagde potentialen, dan vindt men daar slechts daarom duisternis, omdat de bijdragen tot die potentialen, geleverd door de electronen van het scherm, de bijdragen geleverd door de electronen van de lichtbron juist opheffen. Straalden de electronen van het scherm geen potentialen en daarvan afgeleide krachten uit, dan zou men achter het scherm het directe licht van de bron moeten waarnemen. PLANCK's onderstelling is dus eigenlijk niet, dat vibratoren, wanneer zij niet juist een geheel aantal quanten bezitten, niet uitstralen, maar dat zij op bijzondere wijze eenzijdig uitstralen.

2) Het is hierbij merkwaardig, dat wordt aangenomen, dat het elementaire proces der absorptie niet omkeerbaar is, terwijl door samenwerking van vele dergelijke processen wèl omkeerbare waarneembare verschijnselen ontstaan.

3) P. EHRENFEST, Verh. d. D. phys. Ges. 1913, S. 451.

4) EINSTEIN en STERN. Ann. d. Physik IV, 40, 551, 1913.

Ik wil thans op een verschijnsel wijzen, waarvan het mij niet bekend is, dat het reeds met het bestaan eener mogelijke nulpuntsenergie in verband gebracht zou zijn, en waarvan het zeer bezwaarlijk lijkt zelfs qualitatief een verklaring te geven zonder de onderstelling der nulpuntsenergie. Dit verschijnsel is de radioactiviteit. Een radioactief atoom toch, dat langen tijd onveranderd bestaan heeft, gaat plotseling tot explosie over. Er moet dus iets gewijzigd zijn, hetzij in het atoom zelf, hetzij in de omgeving. Neemt men geen nulpuntsenergie aan, dan zou in verband met de soortelijke warmte in het atoom geen beweging kunnen zijn. Daar zou dus niets veranderen. De veranderingen in de omgeving echter worden bij thermisch evenwicht door de warmtebeweging bepaald; zij schijnen dus niet in staat te zijn het optreden der radioactieve verschijnselen te verklaren, daar deze onafhankelijk van de temperatuur zijn. Zoo vindt men geen door het toeval beheerschte omstandigheid, waarvan het intreden eener radioactieve explosie van een atoom zou kunnen afhangen.

Anders wordt het wanneer men aanneemt, dat in het atoom meerdere met hooge frequentie trillende deeltjes aanwezig zijn. Wegens de hooge frequentie zullen deze geen warmteënergie, doch slechts hun nulpuntsenergie bezitten. Die energie kan zich dus noch door uitstraling, noch door een bijdrage tot de soortelijke warmte bemerkbaar maken. Neemt men nu aan, dat de verschillende deeltjes verschillende frequentie hebben, en dat zij in verschillende gelijksoortige atomen verschillende amplitudines (varieerende van o tot νh) en phasen vertoonen, dan is in hun beweging een omstandigheid gegeven, die „door toeval" het intreden van een bepaalde labiele configuratie der deelen van het atoom mogelijk maakt en zoo tot een radioactieve explosie leidt. De energie der radioactieve stralen en der warmteontwikkeling zou dan uit de nulpuntsenergie gevonden kunnen worden. Ook zou daartoe een verandering in potentieele energie kunnen bijdragen, maar voor zoover wij weten zou deze evengoed positief als negatief kunnen zijn, en het ligt misschien voor de hand aan te nemen, dat de potentieele energie van de ontstaande producten grooter is dan die van de atomen vóór het uiteenvallen, zoodat dan ook nog deze vermeerdering van potentieele energie uit de nulpuntsenergie zou moeten gevonden worden.

Een dergelijke onderstelling van deeltjes, die met groote snelheid bewegen in het radioactieve atoom is vroeger al meer gemaakt. Maar buiten verband met de nulpuntsenergie beschouwd scheen zij toch te willekeurig en de proeven van Hahn en Meitner en van von Bayer die aantoonden, dat de β-stralen van een bepaald radioactief atoom

homogeen zijn, schenen erop te wijzen, dat de geëmitteerde deeltjes een bepaald verlies aan potentiëele energie hadden, dat in den vorm van kinetische energie teruggevonden werd [1]). Die homogeniteit der stralen zouden wij nu echter op een andere wijze kunnen verklaren, n.l. door aan te nemen dat een deeltje, dat met een periode ν trilt in het atoom ook met een energie νh wordt uitgezonden. Er zou dan groote overeenkomst bestaan tusschen radioactiviteit en het lichtelectrisch effect. Het verschil tusschen beide verschijnselen zou dan slechts hierin bestaan, dat bij het tweede van buiten op het atoom vallend licht, bij het eerste samenwerking der verschillende intraätomistische bewegingen tot de emissie aanleiding gaf.

Het trillingsgetal der inwendige trillingen zou men volgens deze onderstelling voor β-stralen, die met een snelheid $v = 0{,}92$ c. uitgezonden worden, moeten schatten op: $\nu = 8{,}25 \times 10^{19}$.

Sommerfeld [2]) berekent bij die snelheid der β-stralen voor de γ stralen: $\lambda = 6 \times 10^{-11}$, wat overeenkomt met $\nu = 5 \times 10^{-20}$. De periode der inwendige trillingen zou dus volgens deze onderstellingen iets grooter zijn dan overeenkomt met de golflengte der bijbehoorende γ-stralen. In ieder geval is de waarde, die wij zoo voor de frequentie vinden zóó hoog, dat het er ver van verwijderd is, dat wij ook bij de hoogst bereikbare temperaturen volgens de formule van Planck eenige merkbare verandering in de energie dezer bewegingen zouden kunnen verwachten, zoodat er zeer goed rekenschap wordt gegeven van het anders zoo raadselachtige feit, dat er niet de minste temperatuurinvloed op de radioactieve verschijnselen wordt gevonden.

Misschien mag men aan dergelijke, niet quantitatief toetsbare beschouwingen slechts weinig gewicht toekennen. Ik zelf twijfel er ook aan of zij een voldoenden grond vormen om ons over de moeilijkheden, waarmee het aannemen eener nulpuntsenergie gepaard gaat, te doen heenstappen. Toch heb ik gemeend op de voordeelen, die eraan verbonden zijn te moeten wijzen.

---

[1]) Het is misschien ook mogelijk deze voorstelling te behouden en haar alleen aan te vullen door aan te nemen, dat om geëmitteerd te kunnen worden, een deeltje vooraf door de nulpuntsbeweging in een zoodanige positie van maximale potentiëele energie moet gebracht zijn, dat het van daar uit met die bepaalde energie wordt weggeschoten.

[2]) Sommerfeld. Congres Solvay, 1911, pag. 342.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Supplement N°. 32*a* bij de mededeelingen uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: W. H. KEESOM. *„Over de magnetisatie van ferromagnetische lichamen in verband met de aanname eener nulpuntsenergie."*

(Mede aangeboden door den Heer H. A. LORENTZ).

Aangeboden in de vergadering van 27 September 1913.

I. *Over de spontane magnetisatie.*

§ 1. *Inleiding.* Dat de theorie der quanta ook op de rotaties der gasmoleculen moet worden toegepast, is het eerst door NERNST [1]) uitgesproken. Sedert hebben de metingen van EUCKEN [2]) en die van SCHEEL en HEUSE [3]) het door KAMERLINGH ONNES [4]) uitgesproken vermoeden, dat de volgens de genoemde toepassing te verwachten afname van de specifieke warmte bij constant volume voor waterstof in den gastoestand reeds bij bereikbare temperaturen zou optreden, bevestigd en daarmede de noodzakelijkheid dier toepassing zeer duidelijk aangewezen. Tevens hebben zij voor eene meer in bijzonderheden gaande behandeling der vraag [5]) naar de wijze, waarop de theorie der quanta op de moleculaire rotaties moet worden toegepast, belangrijke gegevens geleverd.

EINSTEIN en STERN [6]) vinden, wat het algemeen beloop betreft, eene goede overeenstemming met de metingen van EUCKEN door te onderstellen, dat de gemiddelde rotatieenergie van een molecuul bij de temperatuur T bepaald wordt door de formule, die PLANCK laatstelijk [7]) voor de gemiddelde energie bij de temperatuur T van een oscillator met bepaalde frequentie heeft opgesteld, en waarin de aanname eener kinetische energie bij het absolute nulpunt ligt opgesloten. Als frequentie wordt voor het draaiende molecuul

---

[1]) W. NERNST. ZS. f. Elektrochem. 17 (1911), p. 270. W. NERNST en F. A. LINDEMANN, ibid. p. 825. Zie ook A. EINSTEIN, Rapports conseil SOLVAY 1911, p. 432.

[2]) A. EUCKEN. Berlin Sitz.-Ber. 1912, p. 141.

[3]) K. SCHEEL en W. HEUSE. Berlin Sitz.-Ber. 1913, p. 44. Ann. d. Phys. (4) 40 (1913), p. 473.

[4]) Rapports conseil SOLVAY 1911, p. 301. ZS. f. Elektrochem. 17 (1911), p. 826. Vergel. ook H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM. Math. Enz. V 10, Leiden Comm. Suppl. N°. 23, § 57 *f*.

[5]) Deze vraag is ook voor de thermische toestandsvergelijking van belang, vergel. Suppl. N°. 25 § 3 *f* (Sept. 1912).

[6]) A. EINSTEIN en O. STERN. Ann. d. Phys. (4) 40 (1913), p. 551.

[7]) Zie M. PLANCK. Wärmestrahlung, 2te Aufl., p. 140.

aangenomen het aantal omwentelingen per tijdseenheid, zoodat de frequentie onmiddellijk weder met de energie door eene betrekking verbonden is.

Hoewel de overeenstemming in het algemeen genomen zeer bevredigend is, zijn er toch bij gewone en niet zeer lage temperaturen verschillen, die een nader onderzoek naar de wijze, waarop de theorie der quanta op de moleculaire rotaties moet worden toegepast, rechtvaardigen. EINSTEIN en STERN wijzen er zelf reeds op, dat hunne berekeningen niet volledig zijn in zooverre, dat zij bij gegeven temperatuur slechts éene rotatiesnelheid in het gas aanwezig onderstellen. SACKUR [1]) was, terwijl hij onafhankelijk van EINSTEIN en STERN de theorie der quanta, doch op iets andere wijze, ook op de rotatiebeweging der moleculen toepaste, in dezen reeds verder gegaan door verschillende mogelijke rotatiesnelheden in zijn beschouwingen op te nemen. Hetzelfde deed EHRENFEST [2]) bij een zich meer bij de behandelingswijze von PLANCK aansluitende toepassing van de regels der statistische mechanica. Bij beide deze wijzen van behandeling wordt het beginsel der eindige energieelementen, resp. der eindige elementaire gebieden van gelijke waarschijnlijkheid, op de draaiende moleculen elk afzonderlijk toegepast op overeenkomstige wijze als PLANCK dit op een oscillator doet. Waar echter de draaiende beweging van een molecuul, bij afwezigheid van eene richtende kracht, wegens het ontbreken van eene potentieele energie die bij deze beweging medewerkt, principieel verschilt van de beweging van een oscillator van PLANCK, schijnt me het onmiddellijk overdragen van de beschouwingen van PLANCK op de rotatiebeweging van elk der moleculen afzonderlijk niet zeer voor de hand liggend.

Het schijnt me toe, dat het meer aangewezen is het bedrag aan temperatuurenergie (vergel. Suppl. N°. 30a § 1), hetwelk de moleculen bij eene temperatuur T wegens hunne rotaties bezitten, af te leiden uit de beschouwing van het evenwicht van het beschouwde systeem met zwarte straling van die temperatuur, en daarbij voor deze de formule van PLANCK als gegeven te beschouwen, op de wijze als dit in Suppl. N°. 30a voor de translatiebeweging in het gas is geschied. EINSTEIN en STERN baseeren zich eveneens op de beschouwing van dat evenwicht. Het toevoegen van de nulpuntsenergie vormt daarbij dan eene nieuwe hypothese, die door de resultaten gewettigd wordt [3]).

[1]) O. SACKUR. Jahresber. der Schles. Ges. für vaterl. Cultur. Febr. 1913.

[2]) P. EHRENFEST. Verh. d. D. physik. Ges. 1913, p. 451.

[3]) Merkwaardig is het door EHRENFEST l.c. verkregen resultaat, dat met zijne distributie van de rotatiefrequenties zonder de aanname eener nulpuntsenergie eene goede voorstelling der uitkomsten van EUCKEN bij de lagere temperaturen kan

Inplaats nu van de moleculaire rotatiebeweging in het gas in haar geheel beschouwd te ontleden in de rotaties der afzonderlijke moleculen kan men in navolging van JEANS en DEBIJE haar ook in een systeem van staande golven ontleden. De aldus te voorschijn tredende elementaire bewegingen stemmen in eigenschappen geheel met die van een oscillator van PLANCK met bepaalde frequentie overeen. Het schijnt mij toe, dat de beschouwing van het evenwicht tusschen zwarte straling en de moleculaire rotatiebeweging op overeenkomstige wijze als in Suppl. N°. 30*a* voor de translatiebeweging geschiedde, er toe leidt, dat op iedere zoodanige hoofdtrillingswijze in het systeem de formule van PLANCK moet toegepast worden. Dit geschiedt in § 2.

De aldaar verkregen uitdrukking voor de energie der moleculaire rotaties vergelijkende met de experimenteele gegevens betreffende de specifieke warmte van waterstof, verkrijgt men over het algemeen genomen eene overeenstemming, die even goed is als de door EINSTEIN en STERN gevondene. Bij de gewone en niet zeer lage temperaturen, voor welke de resultaten van EUCKEN door SCHEEL en HEUSE bevestigd gevonden zijn, treden ook nu afwijkingen op, die, evenals de door EINSTEIN en STERN gevondene, niet aan waarnemingsfouten kunnen worden toegeschreven. Deze afwijkingen verschillen van de door EINSTEIN en STERN gevondene in deze opzichten, dat zij alle in dezelfde richting zijn, nl. zoo dat de experimenteele waarde

---

gegeven worden. Intusschen is in de waarnemingen voor het door hem bij hoogere temperaturen gevonden niet monotone beloop der specifieke warmte geene aanwijzing voorhanden, en wordt anderzijds een verder onderzoek gegrond op de aanname eener nulpuntsenergie gerechtvaardigd door de ook op ander gebied sedert te voorschijn getreden aanwijzingen voor het bestaan hiervan: vergel. voor de moleculaire translatiebeweging in gassen: H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM, mededeeling aan het WOLFSKEHL-congres, Göttingen 1913, W. H. KEESOM, Suppl. N⁰. 30*a* (Mei '13), voor de vrije electronen in metalen: W. H. KEESOM, Suppl. N⁰. 30*b* (Mei '13), betreffende de afwijkingen van de wet van CURIE bij paramagnetische stoffen: E. OOSTERHUIS, Suppl. N⁰. 31 (Juni '13), betreffende de spontane magnetisatie van ferromagnetische stoffen: deze meded. I, betreffende de afhankelijkheid van de temperatuur van het moleculair magnetisch moment van ferro-magnetische stoffen boven het CURIE punt: deze Meded. II, aan welke als, hoewel voorloopig weinig dwingend, misschien in dezelfde richting wijzend nog zouden kunnen worden toegevoegd: het gedrag van de di-electrische constante van aethylaether (zie eene volgende mededeeling), de afwijking bij lage temperaturen van de wet van J. BECQUEREL betreffende de breedte van sommige absorptiebanden (verg. J. BECQUEREL en H. KAMERLINGH ONNES, Meded. N⁰. 103 § 5, Febr. '08), het gedrag van den coefficiënt van inwendige wrijving van gassen bij lage temperaturen, verg. W. H. KEESOM, Suppl. N . 25 § 6 (Sept. '12), H. KAMERLINGH ONNES, C. DORSMAN en SOPHUS WEBER, Meded. N⁰. 134 *a*, *b*, *c* (Maart, April '13).

grooter is dan de berekende [1]), en dat zij regelmatig met de temperatuur toenemen. Deze punten schijnen ten gunste van de in § 2 gemaakte onderstellingen te spreken, in zooverre dat het gemakkelijker schijnt door het „optreden van een nieuwen vrijheidsgraad" van afwijkingen, die een beloop als zooeven genoemd vertoonen, rekenschap te geven, dan van afwijkingen als door EINSTEIN en STERN gevonden werden. Daar staat echter tegenover, dat het mogelijk ongelijk zijn van de beide hoofdtraagheids-momenten, die in dit gebied de bijdrage van de rotatiebewegingen tot de specifieke warmte van waterstof beheerschen, verondersteld dat het derde hoofdtraagheids-moment zoo klein is dat in dit gebied de rotatie om de daaraan correspondeerende as nog geene merkbare of slechts eene geringe bijdrage levert, misschien ook afwijkingen als de door EINSTEIN en STERN bij de aanname van gelijkheid dier traagheidsmomenten gevondene tot gevolg zoude kunnen hebben.

Alvorens echter een dezer nieuwe hypothesen in te voeren scheen het me wenschelijk de in § 2 opgestelde uitdrukking voor de energie der moleculaire rotaties aan andere verschijnselen te toetsen. Daar volgens de theorie van LANGEVIN de rotatie-energie der moleculen een bepalenden invloed heeft op de magnetisatie van paramagnetische stoffen, kan deze daarvoor dienen. Dr. OOSTERHUIS, die met goed gevolg de theorie der quanta met invoering van de nulpuntsenergie volgens EINSTEIN en STERN toepaste ter verklaring van de afwijkingen, die de susceptibiliteit van eenige paramagnetische stoffen van de wet van CURIE vertoont, was zoo vriendelijk behalve de door EINSTEIN en STERN gegeven uitdrukking voor de energie der rotaties, op mijn verzoek ook de in § 2 medegedeelde uitdrukking te toetsen [2]). Hij vond dat die afwijkingen met behulp van laatstgenoemde uitdrukking niet veel beter worden voorgesteld dan met behulp van de eenvoudigere van EINSTEIN en STERN. Eene duidelijke beslissing tusschen deze beide uitdrukkingen werd niet verkregen.

Ik heb toen gemeend, dat misschien de spontane magnetisatie van ferromagnetische stoffen nog een meer gevoelig criterium tot toetsing van de in § 2 opgestelde uitdrukking voor de energie der moleculaire rotaties zou kunnen opleveren. In § 3 wordt hiertoe de in § 2 verkregen uitkomst in de theorie van WEISS voor ferromagnetische stoffen ingevoerd, waarbij te bedenken is dat de energie der moleculaire rotaties door de aanwezigheid van een richtend veld

[1]) Ditzelfde geldt voor de door SACKUR l c. gevonden afwijkingen.

[2]) E. OOSTERHUIS. Meded. Suppl. N^0. 31 (Juni 1913), § 7.

gewijzigd wordt (§ 3*b*). In § 4 zijn de uitkomsten van de vergelijking met de waarnemingen medegedeeld. Daaraan sluiten zich in een hoofdstuk II (Suppl. N°. 32*b*) eenige algemeene opmerkingen aan, waartoe de toepassing van de theorie der quanta met invoering van de nulpuntsenergie voor ferromagnetische stoffen, in het bijzonder voor den opgewekt-ferro-magnetischen toestand, voert. Daarbij is te bedenken, dat verscheidene dier algemeene opmerkingen niet afhankelijk zijn van de speciale waarde van de rotatie-energie, die in § 2 en 3 daarvoor is opgesteld, doch slechts van het algemeen beloop dier energie met de temperatuur, zooals dat o.a. door de betrekkingen in die §§ gegeven wordt. In hoeverre dit voor elke opmerking het geval is, zal de lezer zelf telkens gemakkelijk kunnen opmaken.

§ 2. *De energie der moleculaire rotaties bij afwezigheid van eene richtende kracht.* Wanneer van een groep moleculen in een gas de moleculaire rotatiesnelheid gewijzigd wordt, dan zal deze wijziging in de beweging van uit dat centrum van evenwichtsverstoring op de overige moleculen overgedragen worden. Ditzelfde geldt voor een vast lichaam, waarin we voorloopig de moleculen vrij draaibaar zullen onderstellen. Het lijdt geen twijfel dat voor de beschrijving van de, als molair proces beschouwde, voortplanting van genoemde evenwichtsverstoring bij geschikte vereenvoudigende onderstellingen eene differentiaalvergelijking van denzelfden vorm als bij de voortplanting van eene golfbeweging in een elastisch medium zal gelden.

Daar ook de grensvoorwaarden [1]) overeenkomen met die, welke bij de voortplanting van eene golfbeweging in een elastisch medium (eventueel een gas) gelden, zoo zullen wat de rotatiebeweging betreft overeenkomstige toestanden van staande golfbeweging mogelijk zijn als bij de acustische bewegingen optreden. In het bijzonder zal bv. het aantal mogelijke hoofdtrillingswijzen waarvan de frequenties liggen tusschen ν en $\nu + d\nu$ gegeven worden door eene formule als verg. (3) van Suppl. N°. 30*a*.

De moleculaire rotatiebeweging in het lichaam kan nu geanalyseerd gedacht worden in een stelsel van dergelijke golfbewegingen. Ter bepaling van het aantal dier golfbewegingen bij een eindig aantal moleculen onderstellen we voor dit geval weer de benaderde geldigheid van de methode van Debije, volgens welke het „spectrum" wordt opgemaakt zonder met de moleculaire structuur rekening te houden, en daarna aan den kant der hooge frequenties afgesneden bij eene waarde ν_m die daardoor bepaald wordt, dat het totale aantal

---

[1]) Kunnen de moleculen aan de grens vrij roteeren, dan treedt daar een buik op, wordt hunne rotatiebeweging daar belemmerd of sterk gedempt, een knoop.

dergelijke trillingswijzen gelijk gesteld wordt aan het aantal vrijheids graden.

We kunnen ons denken, dat de energie van de straling op de moleculaire rotaties door middel van den stralingsdruk wordt overgebracht en dienovereenkomstig en naar analogie met de moleculaire translatiebeweging (zie Suppl. N°. 30*a* § 2) aannemen, dat we met energie-elementen ter grootte van $\frac{1}{2} h\nu$ te doen hebben [1]), als ν de frequentie van de beschouwde trillingswijze in het gas is. Eene andere aanname betreffende den coefficient van $h\nu$ zou trouwens geene verandering brengen in de algemeene uitkomsten dezer mededeeling.

Evenals voor de translatiebeweging (Suppl. N°. 30*a* § 3) zullen we voor deze vrije rotatiebeweging betreffende de voortplantingssnelheid c der hier beschouwde golfbewegingen aannemen, dat zij voor de kleine golflengten, die de hoofdrol spelen, bij toestanden die van den thermodynamischen evenwichtstoestand weinig afwijken, voor elke trillingswijze evenredig is aan den vierkantswortel uit de energie der betreffende trillingswijze $u_{r\nu}$ [2]). Dan verkrijgen we overeenkomstig Suppl. N°. 30*a* § 4:

$$u_{r\nu} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} h\nu \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Dit is de uitdrukking, die ook door EINSTEIN en STERN voor de energie van rotatie met „frequentie" ν voor één vrijheidsgraad wordt aangenomen. De hier gemaakte onderstelling betreffende c moge voorloopig verder gerechtvaardigd worden door de opmerking, dat hierdoor verkregen wordt, dat bij hooge temperatuur de energie per vrijheidsgraad relatief nadert tot $\frac{1}{2} kT$, wat voor deze vrije rotaties het geval moet zijn.

We zullen onderstellen in deze mededeeling, waar niet uitdrukkelijk anders vermeld, te doen te hebben met de rotaties om twee gelijkwaardige assen. Voor de gemiddelde energie van rotatie voor die twee graden van vrijheid vinden we dan

$$u_r = \frac{3}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \left\{ \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} h\nu \right\} \nu^2 d\nu, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

terwijl we overeenkomstig de verg. (5) [3]) en (7) van Suppl. N°. 30*a*

[1]) Vergel. ook P. EHRENFEST l. c., p. 453 noot 1.

[2]) De index r zal in het volgende aanduiden dat de grootheid op de rotatiebeweging betrekking heeft.

[3]) In deze is aangenomen dat in den thermodynamischen evenwichtstoestand de voortplantingssnelheid voor de verschillende frequenties dezelfde is.

aannemen $c \sim u$, zoodat (vergel. formule (3) van Suppl. N°. 30a):

$$v_m \sim u_r^{1/2} \qquad \qquad (3)$$

Deze onderstelling bewerkt (bij aanname van de nulpuntsenergie als in (1)), dat bij genoegzaam hooge temperatuur u_r overgaat in $k(T+\Delta)$, Δ eene constante zijnde, wat OOSTERHUIS [1]) geschikt vond om het gedrag van de susceptibiliteit van verschillende paramagnetische stoffen te verklaren.

Als in Suppl. N°. 30a invoerende:

$$\xi = \frac{h\nu}{kT}, \quad x = \frac{h\nu_m}{kT}, \quad \theta = \frac{h\nu_m}{k}, \quad \theta_0 = \frac{h\nu_{m_0}}{k} \qquad (4)$$

kan men schrijven [2])

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{u_r}{u_{r_0}}\right)^{1/2} &= 1 + \frac{8}{x^4}\int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi}-1} \\ \frac{T}{\theta_0} &= \frac{1}{x}\cdot\left(\frac{u_r}{u_{r_0}}\right)^{1/2} \end{aligned} \right\} \qquad (5)$$

welke vergelijkingen bij afwezigheid van eene richtende kracht u_r als functie van T bepalen [3]). Daarin is de energie van rotatie bij $T=0$:

$$u_{r_0} = \frac{3}{8} k\theta_0 \qquad (6)$$

§ 3. *a. Invoering van de theorie der quanta in de theorie van* WEISS *voor den ferromagnetischen toestand.* We zullen onderstellen dat de invoering van de theorie der quanta slechts deze

---

[1]) E. OOSTERHUIS. Meded. Suppl. N°. 31 (Juni 1913).

[2]) De invoering van de theorie der quanta wordt bij de beschouwingen, die hier volgen, gekenmerkt door het optreden van de constante θ_0. Deze hangt samen met het traagheidsmoment van het molecuul of van het deel hiervan dat vrij roteert, zoodanig dat met eene kleine waarde van dit traagheidsmoment eene groote waarde van θ_0 correspondeert en omgekeerd. Zoo kan men verwachten, dat voor elementen met eenatomige moleculen θ_0 betrekkelijk groot is, en dat voor verbindingen met zware moleculen met betrekkelijk groote uitgebreidheid θ_0 betrekkelijk klein is. De afwijkingen van de equipartitiewetten gaan daaraan parallel, zooals OOSTERHUIS inderdaad vond wat betreft de afwijkingen, die paramagnetische stoffen vertoonen van de wet van CURIE.

[3]) Geschikte reeksontwikkelingen voor de eerste der vergelijkingen (5):
voor de grootere waarden van x:

$$\left(\frac{u_r}{u_{r_0}}\right)^{1/2} = 1 + \frac{8\pi^4}{15}\frac{1}{x^4} - 8\sum_{n=1}^{n=\infty} e^{-nx}\left(\frac{1}{nx} + \frac{3}{n^2x^2} + \frac{6}{n^3x^3} + \frac{6}{n^4x^4}\right),$$

voor de kleinere waarden van x:

$$\left(\frac{u_r}{u_{r_0}}\right)^{1/2} = \frac{8}{3}\frac{1}{x}\left\{1 + \frac{1}{20}x^2 - \frac{1}{1680}x^4 + \frac{1}{90720}x^6 - \frac{1}{4435200}x^8 \ldots\right\}.$$

wijziging brengt in de statistiek der oriëntaties der elementaire magneetjes onder den invloed van het magnetische veld, dat in de door LANGEVIN [1]) daarvoor afgeleide betrekkingen voor kT de nu geldende waarde u_r van de energie van rotatie in de plaats moet gesteld worden [2]).

Volgens LANGEVIN is het magnetisch moment van de massa-eenheid M_m onder de werking van het magnetisch veld H:

$$M_m = n\mu \left\{ \frac{\mathrm{Ch}\,a}{\mathrm{Sh}\,a} - \frac{1}{a} \right\}; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

daarin is n het aantal vrij draaibare moleculaire [3]) magneetjes in de massa-eenheid, μ het moleculair magnetisch moment; a wordt bepaald door

$$a = \frac{\mu H}{u_r}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Voor de waarde van u_r, die door het magnetische veld gewijzigd kan zijn, zie men deze § onder b.

Uit (7) en (8) volgt voor de susceptibiliteit van paramagnetische stoffen, zoolang nog geen verzadiging [4]) begint merkbaar te worden:

$$\chi = \frac{n\mu^2}{3\,u_r}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

welke betrekking ook door OOSTERHUIS hiervoor is aangenomen.

---

1) P. LANGEVIN. Ann. chim. phys. (8) 5 (1905), p. 70.

2) Bij de toepassing op vaste lichamen zullen we denken dat de moleculen vrij draaibaar zijn, of althans zoo zwak aan eene bepaalde evenwichts-oriëntatie gebonden, dat de grootste vermeerdering, die de potentieele energie tengevolge van het uitwijken uit die evenwichts-oriëntatie kan ondergaan, nog klein is vergeleken met de gemiddelde kinetische draaiingsenergie, die het molecuul bij de temperaturen, waarbij we de magnetisatie beschouwen, heeft. In gevallen, waarin de veranderingen in potententieele energie in aanmerking komen, kunnen meer ingewikkelde betrekkingen optreden. Voor eene behandeling van dergelijke gevallen bij aanname van de equipartitiewaarde voor de rotatie-energie zie men P. WEISS, C. R. 156 (1913), p. 1674, 1836.

3) Onder „magnetisch" molecuul verstaan we verder in deze mededeeling het elementaire deeltje, dat vrij als geheel roteert en een magnetisch moment heeft, voorloopig in het midden latende of het al of niet met het chemische molecuul samenvalt. Volgens WEISS zou elk chemisch molecuul Fe_3O_4 3 magnetische moleculen bevatten.

4) Opgemerkt zij, dat men bij aanname eener nulpuntsenergie het optreden van verzadigingsverschijnselen bij lage temperaturen eerst bij hoogere waarden van H zal verwachten dan volgens de theorie van LANGEVIN, waarin a door de waarde van $\frac{H}{T}$ bepaald wordt.

Volgens de theorie van WEISS[1]) is voor den ferromagnetischen toestand te stellen:

$$H = H_e + H_m , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

waarin H_e het uitwendige magnetische veld, en

$$H_m = N_m I_m \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

het moleculairveld voorstelt. I_m = de magnetisatie per eenheid van volume $= \varrho M_m$, als ϱ = de dichtheid. De coëfficient van het moleculairveld N_m wordt door WEISS constant ondersteld.

De spontane magnetisatie σ, welke behoort bij $H_e = 0$, wordt volgens de constructie van WEISS in een σ, a-diagram verkregen door het snijpunt te bepalen van de kromme

$$\sigma = n\mu \left\{ \frac{\text{Ch}\, a}{\text{Sh}\, a} - \frac{1}{a} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

met de bij de beschouwde waarde van T behoorende rechte

$$\sigma = \frac{u_r}{N_m \varrho \mu} a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Is

$$u_{r_0} > \frac{N_m n \varrho \mu^2}{3} , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

dan heeft geen der rechten (13) een ander snijpunt met de kromme (12) dan het punt $a = 0$. Bij de aanname eener nulpuntsenergie voor de moleculaire rotatiebeweging zijn er dus *ferromagnetische stoffen*, gekenmerkt door het bezit van een moleculairveld volgens WEISS, mogelijk *zonder* dat de *specifiek ferromagnetische eigenschappen*: spontane magnetisatie, hysteresis, remanent magnetisme, optreden. We komen hierop nader terug in § 6.

Is daarentegen

$$u_{r_0} < \frac{N_m n \varrho \mu^2}{3} , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

dan behoort bij elke temperatuur $T < T_c$, de temperatuur van het CURIE-punt, welke bepaald wordt door

$$u_{rc} = \frac{N_m n \varrho \mu^2}{3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

(u_{rc} = de rotatie-energie bij het CURIE-punt), eene spontane magnetisatie, die we dan door (12) en

$$\sigma = n\mu \cdot \frac{1}{3} \frac{u_r}{u_{rc}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

bepaald kunnen denken.

---

[1]) P. WEISS. J. de phys. (4) 6 (1906), p. 661. Physik. ZS. 9 (1908), p. 358. Les idées modernes sur la Constitution de la matière (Conférences Paris 1912), p. 332.

b. Invloed van het magnetische veld op de energie van rotatie. Daar de rotatieenergie der moleculaire magneetjes volgens de theorie der quanta afhangt van de in het beschouwde lichaam optredende frequenties, en deze onder den invloed van het magnetische veld kunnen gewijzigd zijn, kan ook de genoemde rotatie-energie van het veld afhankelijk zijn. De wijze van afhankelijkheid kan thermodynamisch geheel afgeleid worden als de energie bij afwezigheid van een veld als functie van de temperatuur bekend is (verg. § 2).

De warmte, die bij eene oneindig kleine omkeerbare verandering aan een ferro-magnetisch lichaam, waarvan de toestand door T en M_m bepaald gedacht wordt, moet worden toegevoerd is per massaeenheid [1]:

$$dQ = dU_r - HdM_m \,, \qquad (18)$$

waarin U_r ook op de massa-eenheid betrekking heeft, en H als in deze § onder *a* het totale op elk magnetisch molecuul werkend veld, het moleculairveld inbegrepen, voorstelt. Volgens de tweede hoofdwet volgt hieruit

$$\left(\frac{\partial U_r}{\partial M_m}\right)_T = H - T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M_m} \qquad (19)$$

Overeenkomstig de onderstelling genoemd in het begin van deze § onder *a* kunnen we schrijven

$$H = n u_{rm} f(M_m) . \qquad (20)$$

waarin $f(M_m)$ door (7) en (8) bepaald wordt. Door den index $_m$ in u_{rm} wordt aangewezen, dat de rotatie-energie door het veld veranderd is, u_r zal als in § 2 de rotatie-energie bij afwezigheid van het veld blijven aangeven. Met $U_r = n u_{rm}$ gaat dan (19) over in

$$\frac{1}{f(M_m)}\left(\frac{\partial u_{rm}}{\partial M_m}\right)_T = u_{rm} - T\left(\frac{\partial u_{rm}}{\partial T}\right)_{M_m} . \qquad (21)$$

De algemeene oplossing dezer partiëele differentiaalvergelijking is

---

[1]) Deze vergelijking werd door mij afgeleid uit de beschouwing van het arbeidsvermogen dat aan een enkel der moleculaire magneetjes, waarvan het moment onveranderlijk gedacht wordt, moet worden toegevoerd, wanneer hiervan de rotatie-energie en de orientatie ten opzichte van het veld H gewijzigd wordt. Daarbij is de geheele onderlinge werking der moleculen op elkander als bij WEISS in den vorm van het moleculairveld in H opgenomen gedacht. Men verkrijgt voor de toe te voeren energie $du_r - H d\mu_H$, als $d\mu_H$ voorstelt de verandering van de component van het magnetische moment in de richting van H. Dit sommeerende over de massa-eenheid verkrijgt men (18). Voor eene meer in bijzonderheden tredende, mij door Prof. LORENTZ welwillend medegedeelde afleiding dezer vergelijking zie men het aanhangsel achter deze mededeeling II.

$$\frac{u_{rm}}{T} = \varphi\left(Te^{-\int\limits_0^{M_m} f(M_m)\,dM_m}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Als benedenste grens in de integraal is 0 gekozen wijl de functie φ daardoor bepaald kan worden dat voor $M_m = 0$ u_{rm} als functie van T, door verg. (5), gegeven is. Men verkrijgt aldus een paar vergelijkingen ter bepaling van u_{rm} als T en M_m gegeven zijn. Aan deze vergelijkingen kan de volgende vorm gegeven worden. Noemen we u^*_r en T^* waarden van u_r en T, die volgens (5) bij eene bepaalde waarde van x behooren, dan behooren daarbij nu de volgende waarden van u_{rm} en T:

$$\left.\begin{aligned} u_{rm} &= u^*_r \cdot \frac{a}{\mathrm{Sh}a}\, e^{a\frac{M_m}{n\mu}} \\ T &= T^* \cdot \frac{a}{\mathrm{Sh}a}\, e^{a\frac{M_m}{n\mu}} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Hierin is de in (22) optredende integratie [1] tevens uitgevoerd. Men ziet gemakkelijk in dat u_{rm} grooter is dan de bij dezelfde waarde van T behoorende u_r (voor $M_m = 0$). Eveneens dat als $u^*_r = kT^*$, u_{rm} gelijk is aan de waarde van u_r (voor $M_m = 0$) bij de temperatuur T.

Ter bepaling van de spontane magnetisatie is M_m in (23) te vervangen door σ, en te bedenken dat tusschen σ, a en u_{rm} volgens (12) en (17) de betrekkingen bestaan [2]:

$$\frac{\sigma}{n\mu} = \frac{\mathrm{Ch}a}{\mathrm{Sh}a} - \frac{1}{a} = \frac{1}{3}\, a \cdot \frac{u_{rm}}{u_{rc}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

De berekening kan aldus geschieden, dat bij gegeven waarde van $\frac{\sigma}{n\mu}$ de bijbehoorende waarde van T berekend wordt: (24) doet bij $\frac{\sigma}{n\mu}$ de waarden van a en $\frac{u_{rm}}{u_{rc}}$ kennen; volgens (23) is dan

$$u^*_r = u_{rm} \frac{\mathrm{Sh}a}{a}\, e^{-a\frac{\sigma}{n\mu}}; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25a)$$

volgens (5) leeren de vergelijkingen

[1]) In het LANGEVIN'sche M_m, a-diagram is deze integraal als de inhoud begrensd door de kromme (7) en de M_m-as af te lezen.

[2]) Uit de verg. (23) volgt dat de bepaling van het CURIE-punt volgens verg. (16) wegens den invloed van het veld op de rotatie-energie geene wijziging ondergaat, wat ook direct ingezien kan worden.

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{u^*_r}{u_{r_0}}\right)^{1/2} &= 1 + \frac{8}{x^4}\int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} \\ \frac{T^*}{\theta_0} &= \frac{1}{x}\cdot\left(\frac{u^*_r}{u_{r_0}}\right)^{1/2}\end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (26)$$

bij gegeven θ_0 de waarde van T^* kennen, waarna T volgt uit

$$T = T^* \cdot \frac{a}{\text{Sh}a}\, e^{a\frac{\sigma}{n\mu}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (25b).$$

§ 4. *De spontane magnetisatie van magnetiet en van nikkel.* In Fig. 1 zijn vereenigd de gegevens voor de vergelijking van de waarnemingen betreffende de spontane magnetisatie van magnetiet en

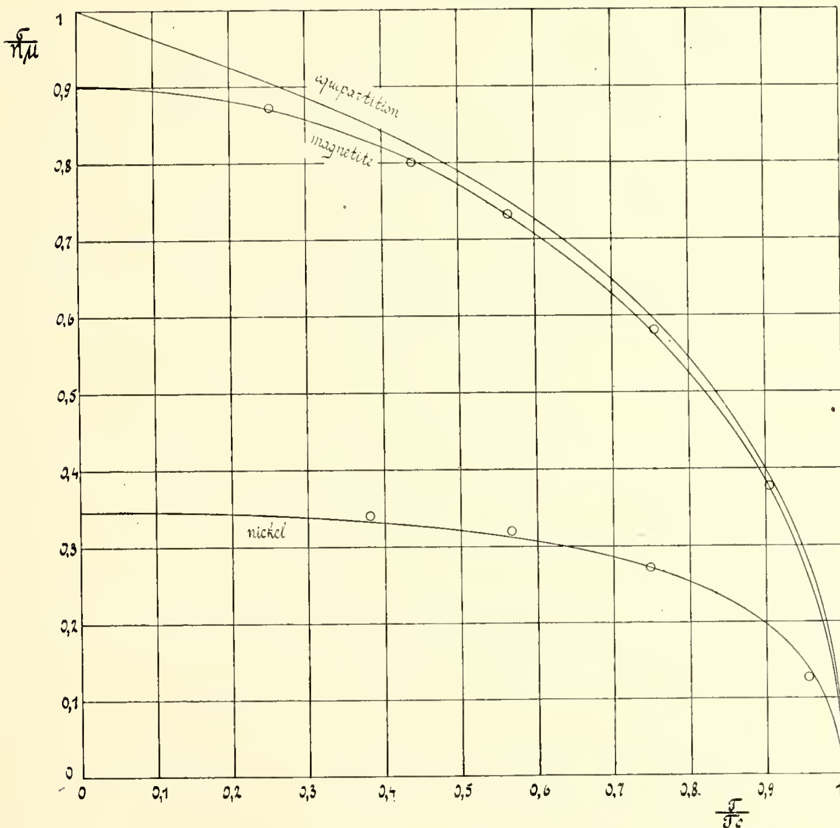


Fig. 1.

van nikkel met de betrekkingen (23) tot (26) van § 3. T_c is de temperatuur van het CURIE-punt. De met „equipartition" aangeduide kromme is berekend volgens (24) met $u_{rm} = kT$. De beide andere

krommen zijn ontleend aan fig. 1, Pl. I, van Meded. N°. 114 van WEISS en KAMERLINGH ONNES (Febr. 1910)[1]) en stellen de waarnemingen betreffende magnetiet en nikkel voor[2]).

De door cirkeltjes aangewezen punten zijn volgens (23) tot (26) berekend. Daarbij is aangenomen[3])

$$\text{voor magnetiet } \theta_0 = 75$$
$$\text{,, nikkel } \theta_0 = 2100.$$

De overeenstemming tusschen waarneming en berekening voor magnetiet is als zeer voldoende te beschouwen[4]). Dit pleit wel daarvoor dat de hier gemaakte toepassing van de theorie der quanta in hoofdtrekken, in het bijzonder ook wat betreft de aanname eener nulpuntsenergie, aan de werkelijkheid beantwoordt.

Voor nikkel is de overeenstemming iets minder goed[5]). Intusschen

---

1) Eene aflezing van de kromme voor magnetiet gepubliceerd in Les idées modernes sur la Constitution de la Matière (Conférences Paris 1912) gaf slechts onbeteekenende verschillen van de aflezingen van de figuur in Med. N°. 114.

2) Daarbij zijn de waarden voor $\frac{\sigma_0}{n\mu}$ berekend met de verder in den tekst opgegeven waarden van θ_0.

3) Weer valt op het groote verschil in θ_0 voor éénatomige elementen en voor verbindingen, wat met een dergelijk verschil (in omgekeerden zin) van het traagheidsmoment correspondeert (verg. p. 482 noot 2). Aan deze hooge waarden van θ_0 (d. i. aan het kleine traagheidsmoment) is het toe te schrijven, dat de rotatie-energie bij eenatomige vaste stoffen bij gewone temperaturen nog slechts eene betrekkelijk kleine bijdrage tot de specifieke warmte levert.

4) Van de oorspronkelijke Fig. 1 werd afgelezen voor magnetiet:

$\frac{T}{T_c}$	$\frac{\sigma}{\sigma_0}_{\text{waarg.}} \times \frac{\sigma_0}{n\mu}_{\text{ber.}}$	$\frac{\sigma}{n\mu}_{\text{ber.}}$	$W-R$
0.253	0.871^5	0.873	$- 0.001^5$
0.439	0.802^5	0.800	$+ 2^5$
0.565	0.730^5	0.733	$- 2^5$
0.756	0.575^5	0.581	$- 5^5$
0.906	0.374^5	0.377	$- 2^5$

De aansluiting had bij de hoogere temperaturen door eene andere keuze van θ_0 nog verbeterd kunnen worden. Dit is niet geschied wijl vermoedelijk in de waarnemingskromme de correctie wegens de warmte-uitzetting nog niet is aangebracht. Indien inderdaad deze correctie nog moet aangebracht worden, valt de overeenstemming tusschen waarneming en berekening wel binnen den nauwkeurigheidsgraad der metingen.

5) Voor nikkel werd afgelezen:

$\frac{T}{T_c}$	$\frac{\sigma}{\sigma_0}_{\text{waarg.}} \times \frac{\sigma_0}{n\mu}_{\text{ber.}}$	$\frac{\sigma}{n\mu}_{\text{ber.}}$	$W-R$
0.381	0.332	0.341	$- 0.009$
0.567	0.311^5	0.320	$- 8^5$
0.748^5	0.271^5	0.270^5	$+ 1$
0.955	0.138^5	0.127	$+ 11^5$

De mogelijk nog aan te brengen correctie wegens de warmte-uitzetting (verg. noot 2) zou hier de afwijkingen nog iets vergrooten.

zal zij wel als eene bevestiging van de hoofdtrekken der hier medegedeelde beschouwingen mogen aangezien worden. De afwijkingen kunnen dan aan het benaderende karakter van sommige der bijzondere aannamen van § 2 en 3 toegeschreven worden.

Neemt men de onderstellingen dezer mededeeling omtrent de moleculaire rotatieenergie als in hoofdzaak juist aan, dan zijn deze uitkomsten tevens op te vatten als eene mooie bevestiging van de theorie van WEISS betreffende het moleculairveld.

Het verdient opmerking, dat bij de aanname eener nulpuntsenergie de spontane magnetisatie bij het absolute nulpunt σ_0 niet samenvalt met de „absolute verzadigingsmagnetisatie" $n\mu$, bij welke alle magnetische momenten evenwijdig aan elkaar gericht gedacht zijn. Bij de bovengenoemde waarden van θ_0 vindt men

$$\text{voor magnetiet } \frac{\sigma_0}{n\mu} = 0.906$$

$$\text{,, nikkel } \frac{\sigma_0}{n\mu} = 0.346.$$

Beantwoorden deze beschouwingen aan de werkelijkheid, dan zal bij de berekeningen der moleculaire magnetische momenten uit de verzadigingsmagnetisatie bij lage temperaturen daarmede rekening gehouden moeten worden. Men vindt met de boven gegeven cijfers, de waarden voor de verzadigingsmagnetisatie [1]) bij lage temperatuur ontleenende aan WEISS en KAMERLINGH ONNES, Meded. N°. 114, met de aldaar aangegeven correctie voor de dilatatie, voor het magnetisch moment per grammolecuul resp. gramatoom: voor magnetiet 24402, voor nikkel [2]) 9734. Geen van beide is een bij benadering geheel veelvoud van het door WEISS aangenomen grammagneton 1123.5. Voordat wat dit betreft hieruit eenigermate definitieve resultaten afgeleid kunnen worden, dienen echter de nadere gegevens betreffende de absolute waarden der verzadigingsmagnetisatie, in 't bijzonder voor magnetiet, te worden afgewacht, die WEISS heeft aangekondigd [3]), en zullen ook berekeningen, zooals in deze meded. voor magnetiet en nikkel zijn geschied, voor andere stoffen (in het bijzonder ijzer en cobalt) moeten zijn uitgevoerd.

[1]) Hier wordt ondersteld dat niet tusschen de temperaturen van vloeibare waterstof en het absolute nulpunt nog iets bijzonders in de spontane magnetisatie optreedt (vergel. Meded. N°. 114 § 1*b*).

[2]) Dit getal is wegens de minder goede aansluiting van waarneming en berekening, in het bijzonder aan de zijde der lage temperaturen, minder zeker (vergel. verder deze meded. II p. 492 noot 2).

[3]) Bv. Meded. N°. 114 (Febr. 1910), p. 769 noot 1.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Suppl. N°. 32*b* bij de Mededeelingen uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: W. H. KEESOM. „*Over de magnetisatie van ferromagnetische stoffen in verband met de aanname eener nulpuntsenergie.* II. *Over de susceptibiliteit in den opgewekt-ferromagnetischen toestand.*

(Mede aangeboden door den Heer LORENTZ).

§ 5 [1]. *De susceptibiliteit van ferromagnetische stoffen boven hun* CURIE-*punt.* Volgens de theorie van WEISS gaan de ferromagnetische stoffen boven hun CURIE-punt, voordat zij eventueel den paramagnetischen toestand aannemen, over in een toestand (eventueel achtereenvolgens in verschillende toestanden), in welken evenals beneden het CURIE-punt de magnetisatie een moleculairveld teweegbrengt. Dan treedt echter geen spontane magnetisatie meer op, en treedt dus het moleculairveld slechts in werking wanneer het door een uitwendig veld wordt opgewekt. We onderstellen in deze § dat aan de voorwaarde (15) voor het bestaan van een CURIE-punt voldaan is. Voor toestanden, waarin nog geen verzadiging begint merkbaar te worden [2], volgt uit verg. (7), die dan in $M_m = \frac{1}{3} n\mu a$ overgaat, met (8), (10), (11) en (16) voor de specifieke susceptibiliteit (per massa-eenheid):

$$\chi = \frac{n\mu^2}{3\,(u_r - u_{rc})}\,, \qquad (27)$$

zoodat dus

$$\chi^{-1} \sim (u_r - u_{rc}) \,. \qquad (28)$$

Zoowel in eerste benadering, n.l. bij equipartitie, als in tweede benadering, wanneer in de ontwikkeling van het tweede lid van de eerste vergelijking van (5) naar positieve machten van x slechts de twee eerste termen in aanmerking komen [3], gaat (28) over in de wet van WEISS voor de susceptibiliteit boven het CURIE-punt:

$$\chi^{-1} \quad (T - T_c) \qquad (29)$$

---

[1]) De §§, vergelijkingen en figuren dezer mededeeling zijn genummerd als vervolg van die in Suppl. No. 32*a*.

[2]) Voor deze toestanden komt de in § 3*b* behandelde verandering van u_r door het optreden van het veld niet in aanmerking.

[3]) Dit is met eene nauwkeurigheid van 1 % in u_r het geval voor $T > 1.2\,\theta_0$, met eene van 1‰ voor $T > 4\theta_0$.

In fig. 2 is voorgesteld, hoe de lijn, die χ^{-1} als functie van de temperatuur voorstelt, uit u_{r} als functie van T volgt. Daarin is

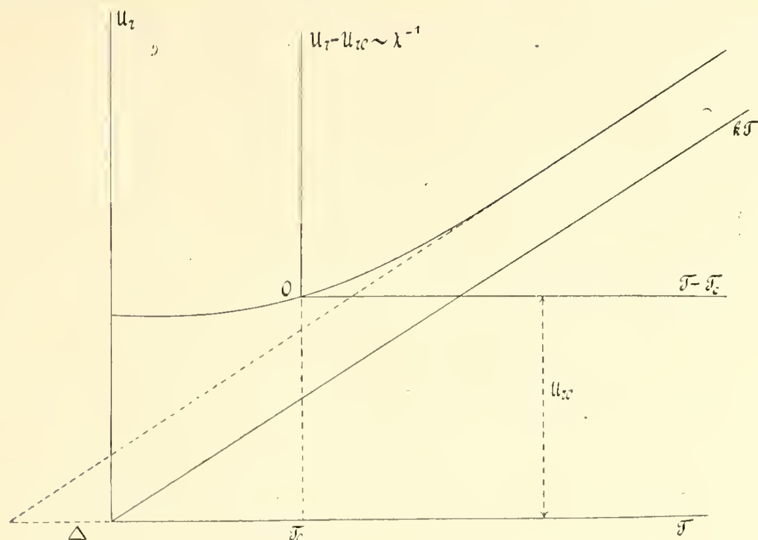


Fig. 2.

volgens (5) $\Delta = \frac{2}{15}\,\theta_0$. Voor genoegzaam hooge temperaturen is zij als recht te beschouwen. De aannamen der vorige mededeeling brengen intusschen mede dat in de nabijheid van O χ^{-1} als functie van T min of meer naar gelang van de verhouding van T_c tot θ_0 gekromd is. In merkbare mate is deze kromming slechts te verwachten bij hooge waarden van θ_0, zooals bij de eenatomige ferromagnetische elementen.

Inderdaad wijzen nu de waarnemingen van WEISS en FOËX [1]) betreffende nikkel, ijzer [2]) en cobalt op een beloop van χ^{-1} als door Fig. 3 wordt aangewezen. Weliswaar stellen WEISS en FOËX χ^{-1}, althans over zeker temperatuurgebied van af het CURIE-punt, bij benadering door twee stukken van rechte lijnen voor; zij merken intusschen uitdrukkelijk op, dat voor nikkel bv. [3]) de helling van het gedeelte van de lijn, dat het dichtst aan O grenst, geen bepaalde waarde heeft. In overeenstemming hiermede is dat HONDA en TAKAGI [4]) de χ^{-1}, T-lijn voor nikkel tusschen ruim 400° C. en 550° C. zwak gekromd vinden. Verder sluit volgens HONDA en TAKAGI dit gedeelte zich

[1]) P. WEISS en G. FOËX, Arch. sc. phys. et nat. (4) 31 (1911), p. 89.

[2]) Verg. hiervoor echter A. PREUSS, Diss. Zürich (Techn. Hochsch.) 1912, p. 64.

[3]) Zie p. 95 l. c., voor ijzer p. 97, zie ook in het bijzonder voor kobalt p. 101.

[4]) KÔTARÔ HONDA en HIROMU TAKAGI, Science Reports Tôhoku University Sendai (1) 1 (1913), p. 229.

zonder knik bij het vrijwel rechte gedeelte voor hoogere temperaturen aan. Afgezien van het punt bij de hoogste temperatuur heeft de door hen in Fig. 1 pl. I l. c. voor nikkel [1]) geteekende χ^{-1}, T-lijn geheel den vorm zooals die volgens Fig. 2 verwacht zou worden. [2])

§ 6. *De mogelijkheid van het bestaan van ferromagnetische stoffen zonder* CURIE-*punt.* In § 3*a* werd er reeds op gewezen dat bij de aanname eener nulpuntsenergie voor de moleculaire rotaties het bestaan van ferromagnetische stoffen (stoffen met een moleculairveld), die geen specifiek ferromagnetische eigenschappen vertoonen, moet mogelijk geacht worden. De voorwaarde daarvoor is in (14) gegeven. Men zal dergelijke stoffen allereerst hebben te zoeken onder degene, die eene groote nulpuntsenergie van rotatie (klein traagheidsmoment) en een klein moleculair magnetisch moment, zoomede een zwak moleculairveld bezitten.

Uit (7) volgt voor toestanden, waarin nog geen verzadiging begint merkbaar te worden, met (8), (10) en (11) voor de susceptibiliteit

$$\chi^{-1} = u_r - v \text{ als } v = \frac{N_m n \varrho \mu^2}{3} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (30)$$

In Fig. 3 zijn de verschillende gevallen, die bij verschillende waarden van de constante v, vergeleken met u_{ro}, mogelijk zijn, vereenigd. Daarin is χ^{-1} voor de verschillende waarden van v vanaf de correspondeerende horizontale lijn te meten. Denkt men bij constant gehouden moleculair magnetisch moment en nulpuntsenergie

---

[1]) Iets dergelijks vinden zij voor kobalt en ijzer.

[2]) De waarnemingen van WEISS en FOËX betreffende de susceptibiliteit van nikkel boven het CURIE-punt kunnen tot aan 870° C. behoorlijk goed voorgesteld worden met de waarde $_0 = 2100$ van § 4 en het magnetisch moment van het gramatoom = 8552. Laatstgenoemde waarde verschilt van de in § 4 afgeleide. Op grond van voorloopige berekeningen komt het me intusschen waarschijnlijk voor dat voor nikkel *zoowel* de spontane magnetisatie *beneden het* CURIE-*punt als* de susceptibiliteit in den opgewekt-ferromagnetischen toestand *boven het* CURIE-*punt* tot aan de bovengenoemde temperatuur, volgens de metingen van BLOCH, Diss. Zürich (Techn. Hochsch.) 1912, vermoedelijk zelfs tot ongeveer 1200° C. met *eene zelfde waarde van* $_0$ *en eene zelfde waarde van het magnetisch moment* per atoom, alsmede *eene zelfde waarde van den coefficient van het moleculairveld,* kunnen worden voorgesteld. In eene volgende mededeeling hoop ik de resultaten van verdere berekeningen betreffende dit punt mede te deelen. Indien deze tot eene bevestiging van het zooeven geuite vermoeden leiden, dan wordt daarmede de beteekenis van de theorie van het moleculairveld van WEISS (aangevuld door de in deze mededeeling gemaakte onderstelling betreffende het warmte-evenwicht der moleculaire rotaties) nog zeer bijzonder verhoogd.

het moleculair veld van 0 af toe te nemen, dan verkrijgt men achtereenvolgens de volgende gevallen:

$v = v_1$. Bij genoegzaam hooge temperaturen $\chi(T + \Delta_1) = \text{const.}$ (met Δ_1 positief). Men zou deze klasse van stoffen *quasi-paramag-*

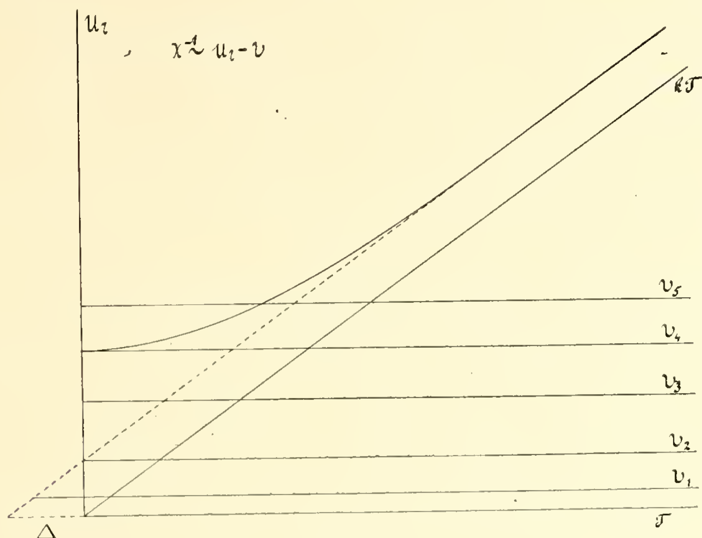


Fig. 3.

netische kunnen noemen: de aanwezigheid van het moleculairveld uit zich, wat de susceptibiliteit betreft, slechts daarin, dat deze stoffen afwijken van de wet van de overeenstemmende toestanden die overeenkomstig het door KAMERLINGH ONNES en PERRIER[1]) uitgesproken en door OOSTERHUIS[2]) bij zijne beschouwingen bevestigd gevonden vermoeden voor zuiver paramagnetische stoffen (zonder moleculairveld) met constant magnetisch moment geldt.

$v = v_2$. De stof volgt over een groot gebied van temperatuur zuiver de wet van CURIE ($\Delta_2 = 0$). Bij lage temperatuur is de χ^{-1}, T-lijn gekromd, zonder dat een gebied met eene bepaalde Δ[3] is aan te wijzen.

$v = v_3$. Toestand van opgewekt-ferromagnetisme, gekenmerkt door eene positieve waarde van Δ_3 in $\chi(T - \Delta_3) = \text{const.}$ voor genoegzaam hooge temperatuur. De stof bezit echter geen CURIE-punt.

$v = v_4$. Eveneens geen CURIE-punt. Ziet men af van verzadigingsverschijnselen dan zou χ bij naderen tot $T = 0$ steeds grooter worden. Bij eene dergelijke stof of eene die hiervan weinig verschilt (v weinig

1) H. KAMERLINGH ONNES en ALB. PERRIER. Meded. N^0. 124a (Dec. 1911), § 3. Vergel. E. OOSTERHUIS, Suppl. N^0. 31 (Juni 1913), p. 226 noot 3.

2) E. OOSTERHUIS, Suppl. N^0. 31 (Juni 1913).

3) Vergel. E. OOSTERHUIS, l. c.

kleiner dan v_4) zou men het eerst het optreden van verzadigingsverschijnselen bij lage temperaturen verwachten.

$v = v_5$. Ferromagnetische stof met CURIE-punt.

§ 7. *Toename van het moleculair magnetisch moment met de temperatuur.* In de beschouwingen dezer en der vorige mededeeling is steeds het moleculair magnetisch moment constant ondersteld. Bij die beschouwingen is steeds gedacht dat de magnetische as een vaste as in het magnetische molecuul is. De eenvoudigste voorstelling hieromtrent is wel dat het electron of de electronen, wier beweging (b.v. in een cirkelbaan) het magnetische moment veroorzaakt, in het molecuul aan eene vaste plaats gebonden zijn. Men komt zoo tot de voorstelling dat een magnetisch molecuul zijn magnetisch moment daaraan dankt, dat het met zekere snelheid om eene bepaalde as, die dan de magnetische as is, roteert, terwijl het een of meer electronen draagt die buiten die as gelegen zijn. Zoolang de rotatiesnelheid constant is en de zooeven genoemde electronen denzelfden afstand tot de as behouden, is het magnetische moment constant. Het ligt nu voor de hand, de vraag te stellen of misschien niet deze rotatie (om de magnetische as) ook aan het moleculaire warmte-evenwicht deelneemt. Dat de rotatiesnelheid van lage temperatuur af over een groot temperatuurgebied niet merkbaar verandert, zou dan wijzen op eene groote waarde van de op deze rotatie betrekking hebbende θ_0, en toe te schrijven zijn aan een bijzonder klein traagheidsmoment om de betreffende as.

Kort samengevat zou een magnetisch molecuul dus zijn een molecuul (of gedeelte van een molecuul) met om eene bepaalde as een klein traagheidsmoment, zoodat het met nulpuntsenergie met groote snelheid om deze as roteert, en met minstens één electron, dat aan eene plaats in het molecuul buiten die as gelegen gebonden is.

Volgens deze opvatting betreffende het deelnemen van de hier besproken rotatie aan het warmte-evenwicht, zal bij hoogere temperaturen het magnetisch moment beginnen eerst langzaam, daarna sneller met de temperatuur toe te nemen. Inderdaad is WEISS [1]) op grond der waarnemingen b.v. voor magnetiet boven het CURIE-punt tot de voorstelling van een met de temperatuur toenemend magnetisch moment gekomen. Een verschil met de voorstelling van WEISS is hierin gelegen, dat WEISS eene sprongsgewijze toename van het moleculair magnetisch moment volgens rationale verhoudingen aanneemt, terwijl de bovengenoemde opvatting eer eene geleidelijke toename van het moleculair magnetisch moment zou doen verwach-

[1]) P. WEISS, Arch. sc. phys. et natur. (4) 31 (1911) p. 402, § 12.

ten. Een nader onderzoek zal moeten leeren of de betreffende metingen van WEISS en FOËX ook niet op deze wijze, in het bijzonder b.v. met toepassing van de ontwikkelingen van § $3a$ voor deze rotatie-energie, kunnen worden voorgesteld.

Bedenkt men, dat wellicht bij andere stoffen de traagheidsmomenten om verschillende assen niet in zoo sterke mate verschillen als dit bij ferromagnetische stoffen het geval schijnt te zijn, en er bij verschillende verhoudingen der betreffende traagheidsmomenten ook voor paramagnetische stoffen zeer verschillende gevallen zich kunnen voordoen, voegt men daarbij de mogelijkheid volgens § 6 met stoffen, die wel een moleculairveld, doch geen CURIE-punt bezitten, te doen te hebben, zoo schijnt er ruimte voorhanden om nog verschillende gevallen die door DU BOIS, HONDA en OWEN[1]) bij hunne onderzoekingen betreffende de susceptibiliteit van elementen gevonden zijn, en die niet volgens OOSTERHUIS met de aanname van een constant magnetisch moment zonder moleculairveld kunnen worden voorgesteld, te interpreteeren.

AANHANGSEL.

De volgende afleiding van verg. (18) dezer Meded. I werd mij door Prof. LORENTZ welwillend medegedeeld.

De in dit aanhangsel voorkomende verwijzingen naar §§ en vergelijkingen hebben betrekking op het artikel V 14, Elektronentheorie, in de Math. Encyklopädie. Sommige notaties in dit aanhangsel verschillen iets van de in de voorafgaande mededeeling gebruikte.

Men kan zich bij de beschouwing van het arbeidsvermogen van een gemagnetiseerd lichaam op tweeërlei standpunt plaatsen, nl. aannemen:

A. dat de moleculaire magneten werkelijke permanente magneten zijn (dat dus het magnetisch moment niet te danken zou zijn aan rotaties of aan het circuleeren van electrische ladingen), of wel

B. als in § $48e$, dat het magnetisch moment te danken is aan eene rotatie of aan het circuleeren van electrische ladingen om eene bepaalde as in het molecuul.

In beide gevallen kan men voor het magnetische arbeidsvermogen stellen $\frac{1}{2}\int H^2 dS$, de integraal genomen over de geheele ruimte, de

1) H. DU BOIS en K. HONDA. Zittingsverslag. Jan. 1910, p. 666. K. HONDA. Ann. d. Phys. (4) 32 (1910), p. 1027. Science Reports Tôhoku University Sendai 1 (1912), p. 1.
M. OWEN. Zittingsversl. Dec. 1911, p. 673. Ann. d. Phys. (4) 37 (1912), p. 657.

ruimte binnen de magneten inbegrepen. H is bij de opvattingen A en B niet hetzelfde. Bij de opvatting A moet men zich over de magneten „magnetisme" verdeeld denken, en de magnetische kracht zoeken, die dit magnetisme te weeg brengt. Hierbij kan zich dan nog voegen de magnetische kracht die door eventueele electrische stroomen wordt teweeggebracht. Bij de opvatting B heeft men met de kracht H te doen, die volgens de vergelijkingen der electronentheorie door de circuleerende electriciteit wordt teweeggebracht.

Wat het moleculaire veld betreft zullen we ons voorstellen, dat dit neerkomt op koppels, die het eene molecuul op het andere uitoefent door werkingen die *niet* tot de gewone magnetische behooren, en dat er geen sprake van is, dat bij opvatting B het moleculaire veld door eene inductiewerking het moment van een magneet zou kunnen veranderen. Het arbeidsvermogen per volume-eenheid wegens het moleculaire veld kan geschreven worden

$$-\tfrac{1}{2}kM^2,$$

als kM het moleculaire veld voorstelt.

We volgen nu den gedachtengang van § 52a. We beschouwen dus een physisch oneindig kleinen bol met het volume B binnen het gemagnetiseerde lichaam. Het veld daarin teweeggebracht door wat er buiten ligt wordt met 2 aangewezen, het veld dat te wijten is aan hetgeen binnen den bol ligt met 1.

Het arbeidsvermogen binnen den bol aan 2 te wijten zij: Ba,
dat binnen den bol, te wijten aan de superpositie van 2 en 1: Bb,
„ „ „ „ „ „ „ 1 : Bc.

Bij de berekening van het laatste onderscheiden wij:

het arbeidsvermogen (eigen energie) van elken zich in B bevindenden elementairen magneet afzonderlijk; de som daarvan zij Bp;

het arbeidsvermogen, dat te danken is aan het gesuperponeerd zijn der velden der verschillende elementaire magneten: Bq.

We berekenen p en q voor de geheele ruimte (buiten B slechts aether ondersteld) en moeten dan van deze som aftrekken hetgeen de elementaire magneten binnen den bol in de uitwendige ruimte aan arbeidsvermogen opleveren. Zij dit Br.

Dan is

$$c = p + q - r.$$

Zij verder BU_r het arbeidsvermogen der (roteerende) warmtebeweging, die zich tegen het richten der deeltjes verzet (U_r is dus hier gerekend per volume-eenheid).

Dan is de geheele energie per volume-eenheid:

$$U = a + b + p + q - r - \tfrac{1}{2}kM^2 + U_r.$$

Onder de eigen energie p is te begrijpen die welke aan de constitutie van den elementairen magneet en aan zijn eigen veld te danken is. Daar er bij de opvatting A aan elementaire magneet nooit iets verandert, is dan p eene absolute constante, waarvan men geheel kan afzien.

Bij de opvatting B is onder p begrepen de energie (magnetische en eventueel gewone kinetische) die bij de rotatie om de as a (§ 48e) behoort. Deze energie is niet onder U_r begrepen gedacht. Daar de snelheid van die rotatie door inductiewerkingen gewijzigd wordt, is p bij deze opvatting geen absolute constante.

Zoowel volgens A als volgens B is (§ 52a)

$$a = \frac{1}{2}\left(H + \frac{1}{3}M\right)^2 \quad , \quad r = \frac{1}{9}M^2.$$

Bij de berekening van b en q moeten we tusschen A en B onderscheiden:

Opvatting A. Hierbij gelden formules, die overeenkomen met die, welke men voor electrisch gepolariseerde deeltjes heeft, nl.:

$$b = -\frac{1}{3}M\left(H + \frac{1}{3}M\right), \qquad \text{[verg. (150)]}$$

terwijl bij de berekening van q voor elk deeltje moet genomen worden [verg. (152)]

$$-\tfrac{1}{2}\,(\mathrm{m}\,.\,\mathrm{h}_{i1})\,,$$

waarbij h_{i1} de magnetische kracht is, die op de plaats van één deeltje door de overige, die binnen den bol B liggen, wordt teweeggebracht, m het magnetisch moment van dat deeltje, als vector gedacht, terwijl (a, b) het scalaire product van twee vectoren a en b zal voorstellen. Sommeerende voor alle deeltjes binnen B kan men stellen

$$q = -\tfrac{1}{2}\,M\,h_{i1}\,.$$

Opvatting B. Nu is [verg. (151)]

$$b = \frac{2}{3}M\left(H + \frac{1}{3}M\right).$$

Bij de berekening van q moet men voor elk deeltje nemen

$$\tfrac{1}{2}\,(\mathrm{m}\,.\,\mathrm{h}_{i1})\,. \quad \text{[verg. § 52 } \alpha,\gamma\text{]}.$$

Dit geeft

$$q = \tfrac{1}{2}\,Mh_{i1}\,.$$

Verder moeten we bij de opvatting B den term p nog nader beschouwen. Voor de eigen energie van een magneet kunnen wij stellen (§ 48e)

$$\tfrac{1}{2} Q g^2,$$

maar wij moeten bedenken, dat de hoeksnelheid g volgens verg. (140) van g_0 verschilt. Uit (140) volgt

$$\tfrac{1}{2} Qg^2 = \tfrac{1}{2} Qg_0{}^2 - \frac{g_0 \bar{k} |\mathfrak{h}| \cos \vartheta}{c},$$

als we de tweede macht van den laatststen term in (140) weglaten (indien men deze behield zou men nog rekening houden met een term die nog kleiner is dan de energie, die toe te schrijven is aan het zwakke diamagnetisme, dat als gevolg van het veld steeds optreedt en over het paramagnetisme, resp. ferromagnetisme gesuperponeerd is). Ter onderscheiding van den coëfficient van het moleculaire veld is de grootheid k van (140) hier met $\bar{k}$ aangeduid.

Het moment van het deeltje is, zooals men uit de formule van § 15 vindt

$$\frac{1}{c} g_0 \bar{k},$$

zoodat de laatste term in bovenstaande uitdrukking wordt

$$-(\mathfrak{m} \, . \, \mathfrak{h}).$$

Hierin is $\mathfrak{h}$ de geheele magnetische kracht werkende op het deeltje, d.i. de LANGEVIN'sche kracht H (zie verder) met uitzondering evenwel van het moleculaire veld kM. Den constanten term $\frac{1}{2} Qg_0{}^2$ weglatende hebben wij dus

$$p = -M(\mathrm{H} - kM) = -\mathrm{H}M + kM^2.$$

De verschillende termen bijeenvoegende verkrijgen we volgens:

Opvatting A.

$$U = \frac{1}{2}\left(H + \frac{1}{3}M\right)^2 - \frac{1}{3}M\left(H + \frac{1}{3}M\right) - \frac{1}{2}Mh_{i_1} - \frac{1}{9}M^2 - \frac{1}{2}kM^2 + U_r$$

$$= \frac{1}{2}H^2 - \frac{1}{6}M^2 - \frac{1}{2}Mh_{i_1} - \frac{1}{2}kM^2 + U_r.$$

Schrijft men $\mathrm{H} = H + \frac{1}{3}M + h_{i_1} + kM$ voor de totale kracht, die men in de formule van LANGEVIN moet substitueeren, dan kan men ook schrijven:

$$U = \tfrac{1}{2} HB - \tfrac{1}{2}\mathrm{H}M + U_r.$$

Opvatting *B*.

$$U = \tfrac{1}{2}\left(H + \frac{1}{3}M\right)^2 + \frac{2}{3}M\left(H + \frac{1}{3}M\right) - \mathrm{H}M + kM^2 + \tfrac{1}{2}Mh_{i_1}$$

$$-\frac{1}{9}M^2 - \tfrac{1}{2}kM^2 + U_r$$

wat met behulp van de boven gegeven uitdrukking voor H weer in den vorm

$$U = \frac{1}{2} HB - \frac{1}{2} \mathrm{H} M + U_r$$

kan geschreven worden.

We kunnen de verschillende termen van H—H tot één term samenvatten en dezen schrijven $k' M$, waartegen wel geen bezwaar zal zijn zoo men bedenkt dat de term $k M$ verreweg overwegend is. Dan is dus

$$\mathrm{H} = H + k' M.$$

Hiermede vinden we

$$U = \frac{1}{2} H^2 - \frac{1}{2} k' M^2 + U_r.$$

De bij eene oneindig kleine verandering op het lichaam gedane arbeid is

$$H\, dB$$

Dan is de toe te voeren warmte

$$dQ = dU - H\, dB.$$

Dit geeft

$$\begin{aligned} dQ &= H\, dH - k' M\, dM + dU_r - H\, dB \\ &= - H\, dM - k' M\, dM + dU_r \\ &= dU_r - \mathrm{H}\, dM, \end{aligned}$$

welke betrekking met verg. (18) der voorafgaande mededeeling overeenstemt.

Natuurkunde. — De Heer Kamerlingh Onnes biedt aan Meded. N°. 139*a* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: H. Kamerlingh Onnes en Albert Perrier. „*Magnetische onderzoekingen. X. Toestel voor het algemeen cryomagnetisch onderzoek van stoffen met kleine susceptibiliteit.*"

§ 1. *Inleiding.* Deze Mededeeling bevat de uitvoerige beschrijving van den toestel, die gediend heeft voor de onderzoekingen behandeld in Meded. III (Med. N°. 122*a*, voortgezet in IV, Med. N°. 124*a*) van deze reeks, welke reeds in het Zittingsverslag van Mei 1911 opgenomen werden. Omstandigheden onafhankelijk van onzen wil hebben de toen bij de schetsmatige aanduiding aangekondigde uitvoerige beschrijving tot nu toe vertraagd.

Het inrichten van den te beschrijven toestel maakt deel uit van een meer algemeen plan om de hulpmiddelen voor het onderzoek van zwakke magnetisatie bij lage temperatuur geleidelijk tot stand te brengen. Daarbij hadden wij niet alleen bepaalde metingen op het oog, maar wenschten wij ook de nagenoeg onbekende techniek voor onderzoekingen op dit gebied met zooveel mogelijk verschillende toestellen te ontwikkelen.

Voor de hand ligt eenerzijds het meten van magnetische krachten, anderzijds het meten van magnetische koppels. De ballistische methode (meting van den flux) vindt men slechts bij de studie van het ferromagnetisme toegepast. [1])

De methode der koppels is in 't bijzonder geschikt voor kristallen en voor isotrope lichamen, die door hun vorm schijnbaar magnetisch anisotroop zijn (ellipsoiden bijv.). De toestel, met welken onze eerste metingen over de susceptibiliteit van vloeibare en vaste zuurstof verricht zijn (Med. N°. 116, Zittingsversl. April 1910), dient voor deze methode [2]). In gewijzigden vorm zal van den bedoelden toestel, naar wij hopen, weldra bij het cryomagnetisch onderzoek van kristallen partij worden getrokken.

Bij het meten van krachten maakt men gebruik van een *niet homogeen* veld. Hierbij zijn weer twee gevallen te onderscheiden.

Voor een lichaam van kleine afmeting (wij noemen het volume er van v, de volume-susceptibiliteit K) geplaatst in het symmetrievlak tusschen de polen van een magneet is de naar het midden van het interferrum gerichte kracht:

$$F = vKH \frac{\partial H}{\partial y},$$

als H het veld aangeeft en y de coordinate loodrecht op het veld.

Voor een staafvormig lichaam van overal gelijke doorsnede s, waarvan de as in het symmetrievlak der polen ligt en door het midden van het interferrum gaat, is

$$F = \frac{K}{2} s \left(H''^2 - H'^2\right)$$

als H'' en H' de waarden van het veld aan de beide uiteinden van de staaf zijn. Wanneer men met lichamen van kleine afmetingen werkt, plaatst men, naar het voorbeeld van FARADAY, het bolvormig proefvoorwerpje op de plaats waar $H \frac{\partial H}{\partial y}$ (dus de kracht) een maximum is. Op deze wijze is in 't bijzonder CURIE bij zijne klassieke onderzoekingen te werk gegaan.

De methode van het staafje is, hoewel langen tijd reeds toegepast op de meting van de susceptibiliteit der vloeistoffen volgens de methode van QUINCKE, bij de studie der vaste stoffen bijna in het geheel niet

---

[1]) Voor sommige gevallen, waarbij wij hier echter niet stil zullen staan, kan zij in aanmerking komen.

[2]) De toestel voor het onderzoek van het ferromagnetisme bij lage temperatuur van WEISS en KAMERLINGH ONNES (Med. N°. 114) behoort tot hetzelfde type.

in aanmerking gekomen vóór 1910, toen PASCAL haar in zijne belangrijke reeks van magnetochemische onderzoekingen [1]) toepaste.

Dit is wel opvallend, daar het denkbeeld van deze methode zeer eenvoudig en onmiddellijk op het doel gericht is, meer echter nog omdat de handelwijze zelve boven de andere vele belangrijke voordeelen aanbiedt. Brengt men een der uiteinden van de staaf in het midden van het interferrum, en zorgt men, dat het andere zoo ver mogelijk er van verwijderd is, zoo verkrijgt H'' een maximum waarde en blijft H' eene grootheid, die verwaarloosd mag worden of slechts als correctie in rekening behoeft te worden gebracht.

De susceptibiliteit wordt dus gegeven door eene enkele veldsterkte, die veel gemakkelijker te bepalen is dan het uit verscheidene af te leiden product $H\frac{\partial H}{dy}$, nog daargelaten, dat de veldmeting zelf midden in het interferrum, waar het veld het meest homogeen is, veel gemakkelijker kan geschieden dan op het punt, waar het veld het minst homogeen is.

Eene *absolute meting* kan bij deze methode dus tot een veel zekerder uitkomst leiden. Bij gebruik van het staafje kan men verder eene veel grootere *gevoeligheid* krijgen door dat men eenerzijds eene grootere hoeveelheid van de te onderzoeken stof kan benuttigen, anderzijds het veld midden in het interferrum zonder bezwaar veel hooger kan opvoeren, wat bij de andere handelwijze volstrekt niet het geval is. Eindelijk, wat praktisch ook van groot belang is, komt het, daar het veld in de nabijheid van het midden van het interferrum veelal over eene ruimte van 1 cM³ ongeveer praktisch homogeen gemaakt kan worden, weinig op aan op welk punt binnen de bedoelde ruimte zich juist het einde van het onderzochte staafje bevindt, zoodat men zich wat die plaats betreft tevreden kan stellen met een ruwe instelling; het tegendeel is het geval wanneer men een voorwerpje op de plaats van maximum werking wil brengen.

Er doen zich echter gevallen voor, in welke alleen de methode van maximum aantrekking kan worden toegepast. Zoo bijv. wanneer de susceptibiliteit afhangt van het veld, of wanneer de beschikbare hoeveelheid stof om andere redenen (bijv. wegens hare zeldzaamheid) zeer beperkt is.

Wij hebben op grond van deze verschillende overwegingen ons de vraag gesteld, een toestel te construeeren, *die in de eerste plaats ingericht is om metingen met behulp van proefvoorwerpen in den*

---

[1]) P. PASCAL, C. R. 150, p. 1054. 1910. De prioriteit van het denkbeeld behoort aan GOUY. C.R. 109, p. 935. 1889.

vorm van een langgerekten cylinder te verrichten, die, zonder belangrijke wijziging, ook kan dienen voor het bestudeeren van, op de plaats van maximum aantrekking gebrachte, kleine proefvoorwerpjes, en die behalve voor het onderzoek van vaste stoffen ook geschikt is voor het onderzoek van vloeistoffen in dier voege, dat deze òf wel in het bewegelijke deel van den toestel kunnen worden gebracht òf dit laatste als bad kunnen omgeven.

De gemakkelijkheid, waarmede het gebruik van onzen toestel zich naar de verschillende eischen kan schikken is ons bij onze proeven van groot voordeel gebleken [1]).

§ 2. *Algemeene inrichting van den toestel.* (Zie bijgaande figuur en perspectivisch schema). In hoofdzaak bestaat de toestel uit een *drager*, die bewegelijk opgehangen is in de as van een omhulsel, dat de vorm van een omwentelingslichaam heeft. Dit omhulsel is luchtdicht gesloten. Het moet nl. luchtledig gepompt kunnen worden en in den geheelen toestel moet een willekeurige druk beneden een atmosfeer onderhouden kunnen worden. Deze eisch van cryogenen aard doet zijn invloed op de keuze van de meeste andere deelen gelden.

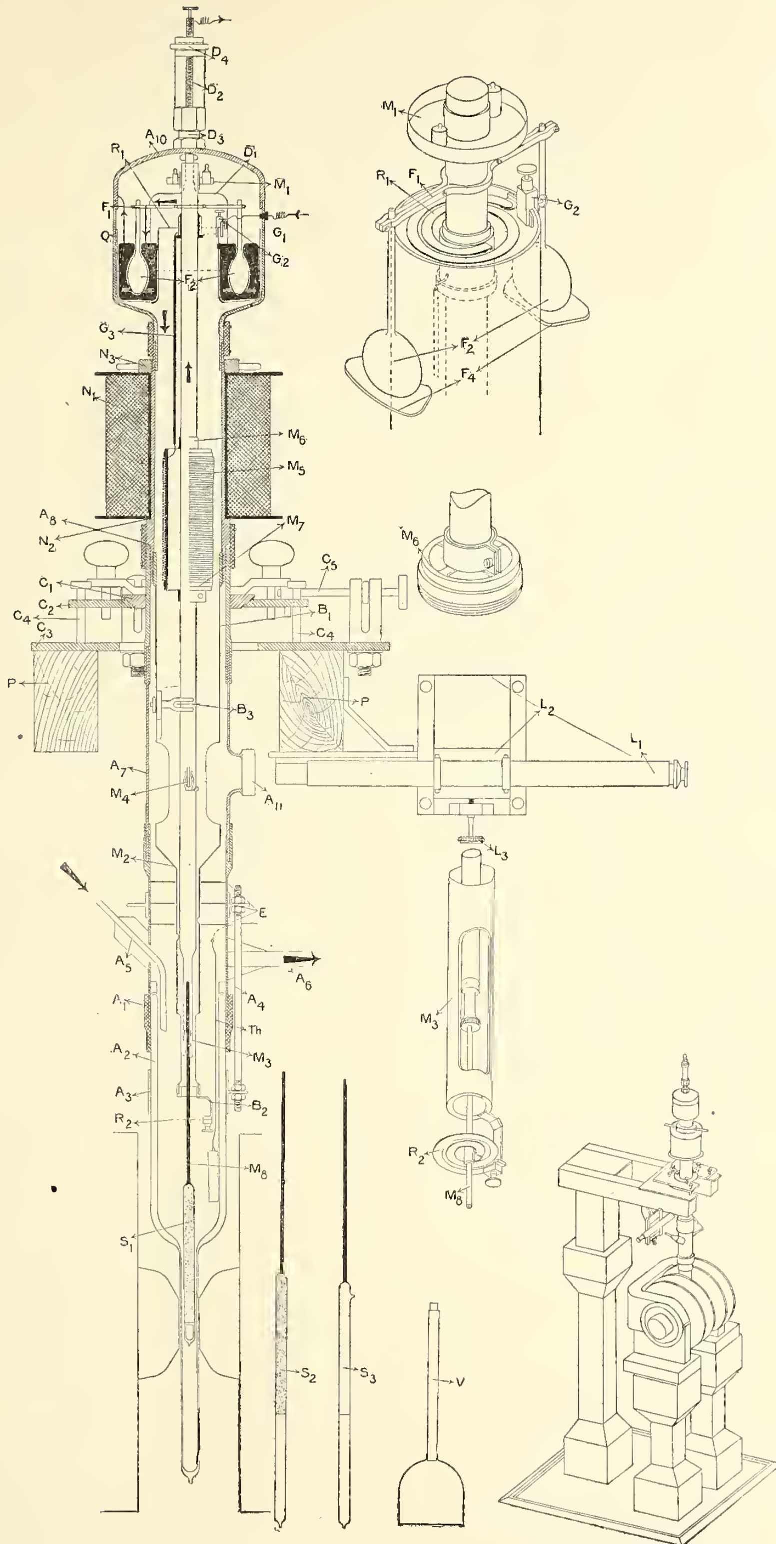
De drager, waarvan de beweging in verticalen zin geleid wordt, draagt aan het benedenuiteinde het proefvoorwerp, dat tusschen de polen van een electro-magneet met horizontale as wordt gebracht De magnetische aantrekking of afstooting werkt in verticalen zin en wordt *gemeten* door haar te compenseeren met behulp van de electromagnetische aantrekking van twee coaxiale magneetklossen, waarvan de een aan den drager bevestigd is en de andere vast staat. De kracht, welke beide klossen op elkaar uitoefenen, wordt bepaald door $F = c i_m i_f$, waar i_m en i_f de stroomsterkte in de bewegelijke en in de vaste klos voorstellen en c eene constante is,

---

[1]) Het vorige samenvattende volge hier nog een overzicht van de toestellen, die het in ons algemeen plan bedoelde voorloopige geheel vormen:

gebruik makende van koppels	*a.* toestel met ellipsoïde (Med. n⁰. 116) *b.* „ voor kristallen (te construeeren)
gebruik makende van krachten	*c.* hydrostatische toestel (Med. n⁰. 116) *d.* toestel voor bolvormige of cylindrische proefvoorwerpen (deze mededeeling).

a. heeft gediend voor het onderzoek van vloeibare en vaste zuurstof, *c.* voor vloeibare gassen, *d.* voor vloeibaar- of vastgemaakte gassen en willekeurige vaste stoffen.


D4
D2
D3
A10
R1
D1
M1
F1
G1
Q
G2
F2
G3
N3
N1
M6
M5
A8
N2
M7
C1
C2
C4
C3
C5
B1
P
B3
A7
M4
A11
M2
E
A5
A6
A1
A4
Th
A2
M3
A3
B2
R2
M8
S1
S2
S3
V
F4
L2
L1
L3

die eens voor al bepaald wordt met behulp van bekende krachten (gewichten).[1]

De electromagnetische compensatie dient uitsluitend om met de te meten krachten evenwicht te maken, het gewicht zelf van den drager wordt *hydrostatisch* opgeheven door twee in kwik gedompelde drijvers en herinnert dus aan een areometer van NICHOLSON.

§ 3. *De verschillende deelen van den toestel.*

a. Het omhulsel met den cryostaat. De binnenruimte van het omhulsel A van den toestel wordt in tweeën gedeeld door schermen E, die de warmteuitwisseling tusschen beide deelen tegengaan. Het cryogene deel beneden deze schermen omvat alles wat betrekking heeft op het verkrijgen der lage temperaturen, in de kamer boven de schermen, die vrij wel op standvastige temperatuur blijft, zijn alle fijnere deelen voor het meten der krachten vereenigd.

De wand van de cryogene kamer is beneden E van nieuwzilver. Daarbij sluit, luchtdicht er aan verbonden door den caoutchoucring A_1, het voor het opnemen van het bad van vloeibaar gemaakt gas bestemde vacuumglas A_2 aan. Het nieuwzilveren buisje A_5 dient voor toevoer van het vloeibaar gemaakte gas, de dampen worden afgevoerd door A_6. In de kap is tevens de stalen capillair van een heliumthermometer Th gesoldeerd.

Het bovendeel van het vacuumglas is betrekkelijk wijd (6 cm.), zoodat de vloeistofspiegel door de verdamping slechts langzaam daalt, hetgeen, zooals wij zien zullen, van belang is. Door den koperen ring A_3 en de stangen A_4 wordt het vacuumglas onwrikbaar met de kap verbonden, zoodat het ook door de aanzienlijke krachten, die

[1] Tot het in evenwicht houden van een toestel van dit algemeene type kan elke werking dienen, die men geleidelijk veranderen kan zonder den drager aan te raken. Men kan dus even goed werken met gegeven compenseerende kracht (bepaalde gewichten) en veranderlijk veld (wijziging van den stroom door de klossen van den electromagneet) als met gegeven veld en veranderlijke electromagnetische compenseerende kracht. Toen de hier beschreven toestel geconstrueerd werd, stonden ons de voor nauwkeurige veldmetingen noodige hulpmiddelen nog niet ten dienste, wij moesten ons bij het nagaan der wetten van de verandering der verschijnselen met de temperatuur onafhankelijk maken van de verandering van het veld en ons bepalen tot het volgen der magnetisatie bij verschillende temperaturen bij eenige weinige te voren gekozen en gedurende de proeven telkens standvastig gehouden velden.

Wat eene wijziging betreft, waarbij de electromagnetische compensatie door een compensatie met gewichten vervangen is, verwijzen wij op de weldra te publiceeren beschrijving van den toestel, die gediend heeft bij de onderzoekingen van KAMERLINGH ONNES en OOSTERHUIS (Med. n⁰. 129*b* en vlg.).

bij verandering van druk in den toestel optreden, niet in stand veranderd wordt.

Het deel van het omhulsel boven de schermen E is geheel van messing behalve de buis A_7, die van glas is.

Bij A_8 en A_9 passen de verschillende deelen wrijvend in elkaar, dit vergemakkelijkt het opbouwen van den toestel.

Aan het boveneinde is het omhulsel A verwijd tot een ruime kamer waarin de deelen zijn geborgen, die dienen om den drager zwevende te houden. Zij is gesloten door een gewelfd deksel A_{10}, dat eveneens wrijvend op den wand past. Aan dit deel van het omhulsel is verder onwrikbaar de naar beneden nauwer wordende nieuwzilveren buis B_1B_2 verbonden, waaraan (bij B_2) de veer is bevestigd, die den bewegelijken drager in verticale richting leidt alsmede het paar stootpennen B_3, die verhinderen dat de drager te veel naar boven of naar beneden gaat. [1]).

Het omhulsel dient verder om den geheelen toestel op te hangen aan twee horizontale balken; met het kogelgewricht C_1C_2, kan de richting van de as van den toestel veranderd worden, zonder dat de hoogte ervan verandert. De plaat C_2 rust met 3 stelschroeven C_4 op de grondplaat C_3, die weder op de balken bevestigd is, en kan in het horizontale vlak in twee onderlinge loodrechte richtingen verplaatst worden door de schroeven C_5. Met de stelschroeven kan men den geheelen toestel 3 cm. op en neer bewegen; dit is bij de toepassing van de methode van Faraday noodig om het optimum der werking te *zoeken* door het verplaatsen van den toestel ten opzichte van den electromagneet.

b. De bewegelijke drager met toebehooren. In de figuur is de drager aangegeven met M. Hij bestaat uit een lange dunwandige zoowel lichte als stevige buis van messing, verlengd met een nauwere nieuwzilveren buis die aan het eind een schroefdraad M_3 draagt. De proefvoorwerpen worden eveneens met bovenstukken van nieuwzilver voorzien, die op M_3 geschroefd kunnen worden. Zij zijn dus zeer gemakkelijk aan den drager te bevestigen en daarvan te verwijderen. Op de messingbuis zijn op geschikte hoogte de volgende deelen aangebracht: de veeren R_1 en R_2, die de beweging geleiden, de merkteekens ten behoeve van het aflezen van den stand van den drager M_4, een stootring B_3 om de beweging

[1]) De nieuwzilveren buis had bij de meeste proeven zonder bezwaar door een eenvoudiger inrichting vervangen kunnen worden; bij het ontwerpen was op proeven gerekend, die niet tot uitvoering zijn gekomen. Bij de noodige zorg kan men ook de stootpennen wel missen.

tusschen de stootpennen te begrenzen, de met den drager mee bewegende electromagnetische klos M_5, de drijverdragers F_1 en een schaaltje M_1. Wat deze verschillende deelen betreft zij nog het volgende opgemerkt.

c. Loodrechte geleiding van den drager. De ruimte tusschen de proefvoorwerpen en den binnenwand van het vacuumglas kan, wanneer men met sterke velden wil meten soms slechts enkele tiende millimeters bedragen; bij de minste verwijdering van de as van den drager uit haren oorspronkelijken stand tengevolge van een kleine dissymmetrie in de werking van den electromagneet of van eenige andere oorzaak, zou de drager dus niet meer vrij op en neer kunnen bewegen. Deze moeilijkheid werd geheel naar wensch overwonnen door den drager bij het op en neer bewegen te leiden met behulp van twee afgeplatte spiraalveeren[1]). Het buiteneinde van beide is aan het vaste deel van den toestel, het binneneinde aan den drager bevestigd en het vlak van de veeren is loodrecht op de omwentelingsas van den drager gesteld. Door de kunstgreep van het toepassen van platte veeren wordt verkregen, dat de verplaatsing van het midden in het vlak van elk der spiralen bijna geheel is uitgesloten. Gewoonlijk werkt men met dezelfde bovenveer R_1 aan den drager, terwijl elk proefvoorwerp met een eigen veer wordt voorzien, die tegelijk met dit laatste uit den toestel wordt genomen.

d. Het areometrisch evenwicht. Om den drager zwevende te houden door hem op kwik te doen drijven is in de bovenste kamer van den toestel een ringvormige bak C (bij onze proeven nog van glas, later van porcelein) aangebracht, die gecentreerd is op de omwentelingsas van den drager. Deze is voorzien van een horizontalen arm F_1, waarin aan de beide einden de steelen van de drijvers F_2 bevestigd zijn, glazen ballonnetjes, wier vorm aan eene afgeplatte ellipsoide herinnert. Alleen de halsjes van deze ballonnetjes, glazen buisjes, van zeer *kleine doorsnede,* steken buiten het kwik uit. De doorsnede dient zeer klein te zijn omdat de opwaartsche druk van het kwik slechts zeer weinig veranderen mag, wanneer de toestel gevoelig zal zijn voor zeer kleine verandering van de daarop werkende verticale kracht. Zij kan echter niet beneden een zekere maat dalen omdat deze steeltjes tevens moeten dienen om de vermindering in opwaartschen

[1]) Om zulk een veer te verkrijgen wordt in een plaatje nieuwzilver op de draaibank een spiraalvormig gleufje van 0.2 tot 0.3 mm. breedte gedraaid (zie perspectivische figuur R_1R_2). Door bij gegeven diameter verschillende breedten aan den spiraalband te geven, kan men veeren van elke gewenschte gevoeligheid verkrijgen. Het binneneinde wordt aan een kokertje gesoldeerd. Het buiteneinde wordt in een klemschroef bevestigd.

druk van het bad op de proefvoorwerpjes, tengevolge van de verdamping te compenseeren, hetgeen geschiedt door het niveau van het kwik te doen rijzen. Men bedient zich daarbij van een *dompelaar* D_1, een glazen fleschje van een bij den ringvormigen bak passenden vorm, dat men met behulp van de stang D_2 met schroefdraad en gekartelden kop D_4 en gaande door een pakkingbus D_3 op en neer beweegt. Deze zeer doelmatig gebleken inrichting veroorlooft dat men zich vooraf den hydrostatischen druk van het bad slechts bij benadering compenseert, waartoe men op het schaaltje M_1 een aan dien druk ongeveer gelijk gewicht plaatst; de nauwkeurige regeling geschiedt dan later met behulp van het instellen van den kwikspiegel.

e. De electromagnetische compensatie-inrichting. De vaste klos N_1 bevat 1275 windingen geisoleerd koperdraad, gewonden op een geraamte van messing; dit laatste past glijdend buiten op het omhulsel; de klos rust op de ring N_2, van boven wordt zij opgesloten door de moer N_3. De bewegelijke klos M_5 moest eenerzijds zoo licht mogelijk zijn, anderzijds eene zoo groot mogelijke kracht uitoefenen; er is dus op gelet dat het bij gegeven gewicht voordeelig is de straal van de klos groot en het aantal windingen klein te nemen. De klos bevat in twee lagen 248 windingen ($d = 0.7$ mm.), gewonden op een dunwandige ebonieten buis, die gevat wordt tusschen twee steunringen van messing $M_6 M_7$ in den vorm van wieltjes, die men op de gewenschte hoogte op den drager kan vastzetten.

De draad die den stroom naar de bewegelijke klos voert gaat geisoleerd door het deksel G_1 en is verbonden aan de bevestigingsklem van de bovenspiraalveer G_2; de stroom doorloopt verder deze veer, den met eboniet van den drager geisoleerden bevestigingsring, den draad G_3, den drager zelf, het draagbalkje van de drijvers, een platinadraad, die in het kwik dompelt, het kwik en eindelijk een tweeden platinadraad, die den stroom naar het deksel voert.

Het calibreeren van het electromagnetisch systeem geschiedt eens voor al door onder in plaats van een proefvoorwerpje een balansschaaltje aan te schroeven, hierop worden bepaalde gewichten geplaatst en de stroom geregeld, zoodat hunnen werking er door opgeheven wordt.

De hoogte, waarop de drager zweeft wordt afgelezen op een glazen plaatje M_4 met eene verdeeling in tiende millimeters, waarop ingesteld wordt met een ongeveer 40 malen vergrootend microscoop L_1. Een venster van dik glas met parallelle vlakken is daartoe vastgekit op een vensteropening in de glazen buis A_7. Tegenover het microscoop wordt achter deze buis een gloeilampje zoo opgesteld,

dat de streepen licht op halfdonkeren grond gezien worden, het is dan zeer scherp te beoordeelen wanneer de kruisdraad van het microscoop juist op de streep inspeelt.

§ 4. *De proefbuisjes.* De door ons onderzochte stoffen (zouten, poedervormig metaal) zijn alle opgesloten in glazen buisjes, omtrent welke het volgende zij opgemerkt.

Het is wenschelijk, dat de opwaartsche druk van het bad zoomin mogelijk verandert bij het dalen van den vloeistofspiegel door de verdamping, daarom loopen de buisjes aan het boveneinde uit in dunne glazen staafjes M_8 van 2 à 2.5 mm. doorsnede. Aan deze steel bevestigt men met een weinig kit van KHOTINSKY de benedenste spiraalveer R_2 en het schroeftapje, waarmede het buisje aan den drager geschroefd wordt. Wat het glazen buisje betreft zoo hebben wij verschillende vormen toegepast. Voor stoffen met groote susceptibiliteit, bij welke de magnetische werking op het glas of op het bad slechts een ondergeschikte rol spelen, zoodat daarvoor, wanneer zij niet geheel te verwaarloozen is, gemakkelijk eene correctie kan worden aangebracht, worden buisjes als S_1 gebruikt. Men vult het buisje, wanneer het beneden nog open is, met het te onderzoeken poeder, telkens kleine hoeveelheden regelmatig vastdrukkend om een dicht aaneengesloten vulling en tevens een *gelijkmatige dichtheid* over het geheele buisje te verkrijgen; sluit de stof met een propje glaswol op (om te vermijden dat de stof bij 't afsmelten van het buisje verhit wordt), en smelt het buisje aan de luchtpomp af. Het is des te meer noodig zeker van het vacuum te zijn, naarmate de susceptibiliteit van de onderzochte stof kleiner is en de susceptibiliteit van de lucht dus meer in aanmerking zou komen. Een hoog vacuum is echter klaarblijkelijk niet noodig.

Moet men met de susceptibiliteit van het glas, welke tot betrekkelijk vrij sterke werkingen aanleiding geeft [1]), rekening houden, dan dienen buisjes van het type S_2, waarvan het benedenste deel, dat van het bovenste door een glazen schotje gescheiden is, luchtledig wordt gepompt. Bevindt dit schotje zich in de hartlijn der polen dan vallen de correcties van het glas, daar het symmetrisch ten opzichte van die lijn verdeeld is, weg; de susceptibiliteit van de onderzochte stof wordt dan onmiddellijk met die van het vacuum vergeleken. Het type S_3, waarvan de teekening geen nadere verklaring behoeft, dient om de susceptibiliteit van de vloeistof van het bad te meten.

---

1) De susceptibiliteit van het glas bij lage temperatuur is door ons bepaald in Leiden Comm. No. 124*a*, p. 6.

§ 5. *Hulptoestellen.* De electromagneet is eene copie van dien van WEISS, welke bij de vroegere onderzoekingen van deze reeks gebruikt is. Het juk is nu echter horizontaal geplaatst ten einde de ruimte onder den toestel (zie perspectivische figuur) geheel vrij te laten. Gewoonlijk zijn poolstukken van den afgebeelden vorm gebruikt, de platte eindvlakken hadden 40 mm. diameter. Bij een poolstand van 15 tot 20 mm. was dan de topographische ongelijkheid van het veld rondom het midden van het interferrum binnen een afstand van 1 cm. niet meer dan 0.1 $^0/_0$. De velden werden gemeten met een balans volgens COTTON van het gebruikelijke model van W. C. WEBER te Zürich.

De stroomkringen voor de vaste en de bewegelijke klos zijn geheel onafhankelijk van elkaar, elk van hen bevat een nauwkeurige ampèremeter, een commutator en rheostaten, in welke, om magnetische werkingen op de ampèremeters op te heffen de stroom bij het commuteeren tevens omkeert. Zij bevinden zich in het bereik van den voor het microscoop gezeten waarnemer.

De veldsterkte van den electro-magneet wordt gegeven door de stroom door de klossen; het veld werd eerst ingesteld nadat de magnetisatiestroom eenige malen omgekeerd was.

Is de verdamping van het bad bij de beschreven inrichting te sterk (zooals bijv. in het geval, dat met vloeibare waterstof gewerkt wordt), dan wordt zij verminderd door het benedeneinde van het vacuumglas te omgeven met een vacuumglas met vloeibare lucht.

§ 6. *Wijze van werken.* Afgezien van het aanbrengen van vereenvoudigingen, die dikwijls mogelijk waren, gingen wij als volgt te werk.

Het omhulsel en de drager (zonder proefvoorwerp) worden eerst gesteld zoodat hun gemeenschappelijke omwentelings-as verticaal door het midden van het interferrum gaat. Is dit bereikt dan wordt de toestel verder niet meer zijdelings verplaatst.

Het proefbuisje wordt dan aan den drager geschroefd en de veer er van vastgeklemd. Met behulp van gewichten op het schaaltje M_1, wordt verkregen, dat de drager nagenoeg op de gewenschte hoogte door het kwik zwevende wordt gehouden, en gezorgd dat de beweeglijke klos op hare plaats ten opzichte van de vaste komt. Vervolgens wordt de geheele toestel verticaal verplaatst totdat het benedeneinde van het proefcylindertje ongeveer in de aslijn der polen komt, waarna men het proefvoorwerp nauwkeuriger instelt door den toestel om het kogelgewricht C_1 te draaien. Wanneer nog

de polen op den gewenschten afstand gebracht zijn, is alles gereed voor de waarnemingen bij de gewone temperatuur.

Om tot lage temperaturen over te gaan voegt men aan het gewicht op het schaaltje zooveel toe, als ongeveer overeenkomt met den te verwachten opwaartschen druk van het bad, bevestigt men het deksel met behulp van den caoutchoucring luchtdicht op den toestel, plaatst, na de polen van elkaar verwijderd te hebben, het vacuumglas met zorg om het proefbuisje, sluit het vacuumglas luchtdicht aan en centreert het op dergelijke wijze als dit bij den toestel van WEISS en KAMERLINGH ONNES geschiedt. Nadat men zich er van overtuigd heeft dat alles luchtdicht sluit, wordt het vloeibare gas in den cryostaat gebracht, de polen worden dan weder op hunne plaats gebracht en de drager met behulp van den dompelaar op nul ingesteld, de stroomen in den grooten electromagneet, i_e en in de vaste klos, i_f, op geschikte geheele waarden gebracht en de stroom i_m (in de bewegelijke klos) door geleidelijke weerstandsverandering geregeld totdat de drager weder op nul inspeelt. De stroom i_m wordt dan opgeteekend, en de bewerkingen herhaald voor de 4 in aanmerking komende combinaties van de stroomen i_e, i_f, i_m. Voor en na elke waarneming wordt het nulpunt van den dragerstand waargenomen of op nieuw gesteld; wanneer de verandering slechts weinige tienden van een millimeter bedraagt kan dit zonder bezwaar, en eenvoudiger dan met behulp van den dompelaar, geschieden, door het microscoop een weinig te verplaatsen.

(Wordt vervolgd.)

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan mededeeling N°. 138*c* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: C. A. CROMMELIN. „*Isothermen van eenatomige stoffen en hunne binaire mengsels.* XV. *De dampspanningen van vast en vloeibaar argon van het kritisch punt tot* — 206°."

(Mede aangeboden door den Heer KUENEN).

§ 1. In deze mededeeling worden gegeven de volledige uitkomsten van alle tot dusver door mij verrichte waarnemingen aangaande de dampspanningen van vast en vloeibaar argon benevens eenige resultaten, die uit deze waarnemingen kunnen worden afgeleid.

Het nu beschikbare experimenteele materiaal is samengevat in tabel I.

TABEL I.

Datum	N⁰.	θ (Celsius in Kelvin-graden)	$p_{koex.}$ in atm. int.	$p_{koex.}$ in cm. kwik	
1910. 14 Febr.	X	— 122.44	47.996	3645.1	kritisch punt
14 „	IX	— 122.49	47.890	3637.1	vloeistof — damp
12 „	VIII	— 122.70	47.503	3607.7	
9 „	II	— 125.49	42.457	3224.5	
9 „	III en IV	— 129.83	35.846	2722.4	
10 „	V	— 134.72	29.264	2222.5	
10 „	VI	— 140.80	22.185	1684.9	
1912. 29 Mei	XI	— 150.57	13.707	1041.0	
24 „	XI*a*	— 161.23	7.4332	564.53	
16 Dec.	XII	— 183.01	1.3369	101.53	
16 „	XIII	— 184.25	1.1794	89.574	
16 „	XIV	— 185.42	1.0451	79.371	
16 „	XV	— 185.90	0.99379	75.475	
17 „	XVI	— 186.98	0.88575	67.270	
17 „	XVII	— 189.30	0.67896	51.565	tripelpunt
18 „	XIX	— 191.36	0.51917	39.429	vaste stof — damp
18 „	XX	— 194.58	0.33051	25.101	
18 „	XXI	— 197.62	0.21526	16.348	
18 „	XXII	— 206.04	0.088443	6.717	

Voor het kookpunt van argon onder atmospherischen druk vindt men door lineaire interpolatie tusschen de waarnemingen XIV en XV:

$$\theta = -185.84.$$

De bepalingen van Februari 1910 zijn reeds bij eene vroegere gelegenheid gepubliceerd [1]), en zijn hier alleen opgenomen, om het volledig overzicht van alle dampspanningsbepalingen te vergemakkelijken en omdat zij straks bij de discussie der resultaten dienst zullen moeten doen.

[1]) C. A. Crommelin, Zittingsversl. April 1910, Comm. No. 115, en Proefschrift, Leiden, 1910.

De waarnemingen van Mei 1912 zijn verricht bij gelegenheid van de bepalingen van den rechtlijnigen diameter [1]); wat de toestellen betreft kunnen wij dus naar de desbetreffende verhandelingen verwijzen. Wij willen echter nog opmerken, dat de drukbepalingen geschiedden met den open standaardmanometer [2]).

De metingen van December 1912 zijn uitgevoerd met het, bij eene vroegere gelegenheid [3]) reeds beschreven toestelletje voor de bepaling van dampspanningen bij lagere drukken, dat ons ook bij deze gelegenheid wederom uitstekend voldaan heeft.

Aangaande deze laatste serie metingen merken wij nog het volgende op. Voordat tot het verrichten van eene meting werd overgegaan, werd zoolang gewacht, totdat het constantworden van den druk bewees, dat het evenwicht tusschen de phasen zich had ingesteld. In dien tijd werd natuurlijk de temperatuur zoo zorgvuldig mogelijk constant gehouden. De meting bestond dan in het eenige keeren om beurten aflezen van manometer en barometer. Gewoonlijk bleef de druk in den toestel gedurende eene meting zeer mooi constant.

De waarden, opgegeven voor de temperaturen van het bad van vloeibare zuurstof, kokend onder atmospherischen of gereduceerden druk, waarin deze metingen werden verricht, berusten op eene nieuwe, weldra te publiceeren vergelijking van den standaardplatinaweerstandsthermometer Pt_I met den waterstof- en den heliumthermometer door KAMERLINGH ONNES en HOLST. Deze geeft iets afwijkende waarden van de vroegere calibratie [4]) zij bedragen echter voor geen der temperaturen meer dan 0°.05 en hebben een volkomen systematisch karakter. De oorzaak van dit verschil is nog niet opgehelderd. Eene onmiddellijke bepaling van het verschil tusschen de kookpunten van argon en zuurstof zal hierover meer licht geven.

Voor het verrichten van deze temperatuurbepalingen en voor het berekenen van de temperaturen zeg ik den heer G. HOLST, assistent aan het Natuurkundig Laboratorium, mijn hartelijken dank.

Bij de bepaling van het tripelpunt waren de onderkoelingsverschijnselen, die zich telkens voordeden, zeer storend. Liet men, terwijl de temperatuur nog juist boven de tripelpuntstemperatuur

---

[1]) E. MATHIAS, H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN, Zittingsversl. Oct. 1912, Comm. No. 131*a*.

[2]) H. KAMERLINGH ONNES, Zittingsversl. Oct. 1898, Comm. No. 44.

[3]) H. KAMERLINGH ONNES en C. BRAAK, Zittingsversl. April 1908, Comm. No. 107*a*.

[4]) H. KAMERLINGH ONNES en J. CLAY, Zittingsversl. Juni 1906, Comm. No. 95*c* en H. KAMERLINGH ONNES, C. BRAAK en J. CLAY, Zittingsversl. Nov. 1907, Comm. No. 101*a*.

was, de temperatuur langzaam dalen, dan gebeurde het herhaaldelijk, dat de geheele massa vloeibaar argon plotseling uitkristalliseerde. Door uiterst langzaam de temperatuur te laten stijgen en dalen en geduldig op de instelling van het evenwicht te wachten, gelukte het mij eindelijk eene temperatuur te verwezenlijken, waarbij de drie phasen gedurende bijna twee uur met elkaar in evenwicht bleven. Gedurende dezen tijd werd bij uitstekend constanten druk en temperatuur de tripelpuntsbepaling verricht. Ik had hier ook gelegenheid waar te nemen, dat het stukje vast argon in de vloeistof zonk en voortdurend op den bodem van het proefbuisje bleef liggen, zoodat *in het tripelpunt de dichtheid van vast argon grooter is dan die van vloeibaar argon.* Van deze waarneming zullen wij straks nog gebruik kunnen maken, hoewel ik geene gelegenheid had, eene quantitatieve bepaling van de dichtheid van vast argon te verrichten. Aangaande de berekening der waarnemingen valt niets bijzonders op te merken. Een atmospheer te Leiden is gelijk gesteld aan 75.9488 cm. kwik.

§ 2. Voorstelling der waarnemingen door formules.

Om eene bruikbare voorstelling der waarnemingen door eene formule te verkrijgen, heb ik in de eerste plaats gebruikt de formule van RANKINE-BOSE

$$log\, p_{\text{koex}} = a_{\text{RB}} + b_{\text{RB}}\, T^{-1} + c_{\text{RB}}\, T^{-2} + d_{\text{RB}}\, T^{-3}$$

voor het gebied vloeistof-damp zoowel als voor het gebied vaste stof-damp. Het resultaat van de toetsing van de uit deze formules berekende waarden van den druk aan de waargenomen waarden vindt men in tabel II.

Zooals men uit de tabel ziet is de aansluiting, vooral van het stuk vloeistof-damp vrij bevredigend, terwijl deze aansluiting bovendien b.v. door toepassing van de methode der kleinste quadraten nog wel te verbeteren zou zijn.

In de tweede plaats heb ik getracht de dampspanningsformule van NERNST [1]) op mijne waarnemingen toe te passen. Men kan deze b.v. beschouwen als zuiver empirische formule met 4 coëfficienten geschreven in den vorm:

$$log\, p = \frac{A}{T} + BT + D\, log\, T + C$$

en dan de coëfficienten berekenen, die de beste aansluiting aan de waarnemingen geven zonder zich om de theoretische beteekenis van

[1]) C. A. CROMMELIN, Zittingsversl. April 1910, Comm. N°. 115 en Proefschrift, Leiden 1910.

[1]) W. NERNST, Göttinger Nachr. 1906, p. 1.

TABEL II.

θ	$p_{\text{koex.}}(W)$	$p_{\text{koex.}}(R)$	$W-R$ abs.	$W-R$ in %
Vloeistof-damp. $a_{RB} = +4.85033$. $b_{RB} = -634.391$. $c_{RB} = +30769.09$. $d_{RB} = -1076464$.				
—122.44	47.996	67.886	+ 0.110	+ 0.23
122.49	47.890	47.797	+ 0.093	+ 0.19
122.70	47.503	47.422	+ 0.081	+ 0.17
125.49	42.457	42.646	— 0.189	— 0.45
129.83	35.846	35.908	— 0.062	— 0.17
134.72	29.264	29.264	0.000	0.00
140.80	22.185	22.289	— 0.104	— 0.47
150.57	13.707	13.707	0.000	0 00
161.23	7.4332	7.3961	+ 0.0371	+ 0.50
183.01	1.3369	1.3397	— 0.0028	— 0.21
184.25	1.1794	1.1825	— 0.0031	— 0.26
185.42	1.0451	1.0470	— 0.0019	— 0.18
185.90	0.99379	0.99492	— 0.00113	— 0.11
186.98	0.88575	0.88473	+ 0.00102	+ 0.12
189.30	0.67896	0.67896	0.00000	0.00
Vaste stof-damp. $a_{RB} = +8.48993$. $b_{RB} = -849.4767$. $c_{RB} = -4204.71$. $d_{RB} = +122.3163$.				
— 189.30	0.67896	0.68126	— 0.00230	— 0.34
191.36	0.51917	0.51105	+ 0.00812	+ 1.56
194.58	0.33051	0.32861	+ 0.00190	+ 0.58
197.62	0.21526	0.22016	— 0.00490	— 2.28
206.04	0.088443	0.088028	+ 0.000415	+ 0.45

deze coëfficienten te bekommeren. Het resultaat van eene dergelijke berekening vindt men in tabel III. De aansluiting is aanmerkelijk beter dan die van de formule RANKINE-BOSE.

In het gebied vloeistof-damp is de aansluiting minder goed, zoodat

wij de uitkomsten van die berekening meenden te kunnen weglaten.

TABEL III. Vaste stof—damp.

$A = +9034.32$. $B = -1.42112$. $C = -1014.0278$. $D = +533.0275$.

θ	$p(W)$	$p(R)$	$W-R$ in %
—189.30	0.67896	0.67764	+0.19
191.36	0.51917	0.51809	+0.21
194.58	0.33051	0.33197	—0.45
197.62	0.21526	0.21526	0.00
206.04	0.088443	0.087942	+0.57

Voor het praktisch gebruik in het gebied vloeistof-damp zal dus in ons geval de formule van RANKINE-BOSE te verkiezen zijn boven die van NERNST. Dat intusschen de formule van NERNST ook in het gebied vloeistof-damp zelfs tot aan het kritisch punt toe in staat is de waarnemingen op vrij bevredigende wijze weer te geven en in vele gevallen, waarbij geen al te groote nauwkeurigheid vereischt wordt, een gemakkelijk hulpmiddel bij berekeningen kan zijn, bewijst de volgende berekening. Ik schreef de formule van NERNST in den meer gebruikelijken vorm

$$log\, p = -\frac{\lambda}{4.571 . T} + 1.75\, log\, T - \frac{\varepsilon}{4.571}\, T + C$$

en nam voor de chemische constante C volgens SACKUR[1]) de waarde 0.35, zoodat er nu slechts 2 uit de waarnemingen te bepalen constanten overblijven. Met de waarden der constanten

$$\lambda = +1385 \quad \text{en} \quad \varepsilon = +0.01446$$

verkrijgt men dan eene aansluiting van het kritische punt tot aan het tripelpunt, waarvan de afwijkingen in p alle beneden 2% blijven.

Ten slotte heb ik nog alle termen van de formule, die SACKUR uit het warmtetheorema van NERNST afleidt uit de beschikbare calorimetrische gegevens trachten te berekenen zooals SACKUR reeds voor enkele dampspanningsbepalingen van RAMSAY en TRAVERS[2]) gedaan heeft.

1) O. SACKUR, Ann. d. Physik (4) 40 (1913) p. 80.

2) W. RAMSAY en M. W. TRAVERS, Phil. Trans. (A) 197 (1901) pg. 47.

SACKUR schrijft de dampspanningsformule in den volgenden vorm

$$log\, p = -\frac{\lambda}{2.3\, RT} + \frac{c_p}{R} log\, T - \frac{1}{2.3}\int_0^T \frac{c}{T} dT + C + \frac{c_p}{2.3\, R}$$ [1])

waarin λ de verdampingswarmte bij de temperatuur T, c de specifieke warmte van vloeistof of vaste stof, c_p de specifieke warmte van den damp en R de gasconstante (alles voor een grammolecuul stof) beteekent.

Berekeningen naar aanleiding van deze formule heb ik alleen verricht voor het gebied vaste stof-damp. De reden hiervan zal uit het vervolg blijken.

De metingen van DITTENBERGER [2]) en PIER [3]) geven overeenstemmend voor de moleculaire specifieke warmte bij constanten druk van gasvormig argon bij hoogere temperaturen de waarde 4.91. Aangezien reeds in vele gevallen gebleken is, dat deze grootheid eene opmerkelijke onafhankelijkheid van de temperatuur vertoont, zullen wij deze waarde ook voor lage temperaturen aannemen.

Voor R nemen wij aan de waarde 1.985.

Aangaande de waarde van c is experimenteel niets bekend. Om nu desniettemin tot een rationeele schatting van de waarden van de integraal $\int_0^T \frac{c}{T} dT$ te geraken, berekende ik de frequentie ν uit de formule van LINDEMANN [4])

$$\nu = 2.80 \times 10^{12} \sqrt{\frac{T_0}{M v_0^{2/3}}}$$

(waarin de index 0 op het smeltpunt betrekking heeft) en vervolgens waarden van c bij de verschillende temperaturen volgens de formules van NERNST-LINDEMANN [5]) of van DEBIJE [6]). Welk van de beide formules men gebruikt, maakt in het beschouwde temperatuurgebied geen verschil [7]). Ten slotte werden de waarden van de integraal langs graphischen weg bepaald.

[1]) l. c. pg. 80.

[2]) W. DITTENBERGER, In. Diss. Halle 1897.

[3]) M. PIER, Zeitschr. f. Electrochemie 15 (1909) pg. 536.

[4]) F. A. LINDEMANN, Physik. Zeitschr. 11 (1910) pg. 609 en W. NERNST en F. A. LINDEMANN, Berl. Sitz. Ber. 1911 pg. 494.

[5]) l.c.

[6]) P. DEBIJE, Ann. der Physik. (4) 39 (1912) pg. 789.

[7]) Tabellen voor de berekening van c zijn gepubliceerd: voor de formule van NERNST-LINDEMANN door F. POLLITZER, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem NERNST'schen Wärmetheorem, Enke, Stuttgart, 1912, pg. 162 sqq; voor de formule van DEBIJE door W. NERNST. Berl. Sitz. Ber. 1912 pg. 1172,

Zooals van zelf spreekt konden deze berekeningen alleen voor vast argon uitgevoerd worden, omdat de formules van NERNST-LINDEMANN en van DEBIJE alleen voor vaste stoffen geldig zijn.

Neemt men nu voor de moleculaire verdampingswarmte voor alle temperaturen in het behandelde gebied de waarde 1630, een waarde die gekozen is met het oog op eene zoo goed mogelijke aansluiting, en die niet in strijd is, met eene extrapolatie van de in het vervolg medegedeelde waarden van λ voor de vloeistof, dan vindt men de volgende aansluiting:

TABEL IV.

θ	$p(W)$	$p(R)$	$W—R$ in % van W
— 189.30	0.6790	0.6433	+ 5.3
191.36	0.5192	0.5050	+ 2.7
194.58	0.3305	0.3385	— 2.4
197.62	0.2153	0.2351	— 9.2
206.04	0.0884	0.0617	+30.0

De aldus verkregen aansluiting is in hoofdzaak bevredigend te noemen.

Menigen nuttigen wenk aangaande deze berekeningen heb ik aan Dr. W. H. KEESOM te danken.

§ 3. Het tripelpunt.

De waargenomen tripelpuntsconstanten zijn in tabel I opgegeven. Berekening leerde mij, dat de knik zich bij argon in den gewonen zin vertoont. Om de waarden van $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{koex. vap liq.}}$ en $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{koex. vap. sol.}}$ in het tripelpunt zoo scherp mogelijk te bepalen, berekende ik voor het tripelpunt en voor de twee onmiddellijk daarboven gelegen punten en eveneens voor het tripelpunt en de twee onmiddellijk daarbeneden gelegen punten de constanten van de formule van WREDE-RANKINE-KEESOM $\log p_{\text{koex.}} = a_{RK} + b_{RK}\, T^{-1} + c_{RK}\, T^{-2}$ en vervolgens door differentieering dezer formule de waarden der differentiaal-quotienten.

Op deze wijze vond ik:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{koex. vap. liq.}} = 0.08162; \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{koex. vap. sol.}} = 0.08623.$$

Zooals men uit deze waarden ziet, is er dus een knik in den gewonen zin, hoewel zeer flauw.

Uit de reeds medegedeelde waarneming, dat in het tripelpunt de dichtheid van vast argon grooter is dan die van vloeibaar argon, kan men, op grond van de algemeene thermodynamische regels voor het tripelpunt[1]), besluiten, dat de smeltkromme van uit het tripelpunt en in de onmiddellijke nabijheid daarvan naar den kant der hoogere temperaturen en drukkingen zal loopen.

§ 4. Berekening der verdampingswarmte bij verschillende temperaturen.

Aangezien langs verreweg het grootste deel der dampspanningskromme de dichtheden van de vloeistof en van den verzadigden damp bekend zijn[2]) was het mogelijk om op grond van de bekende vergelijking van CLAPEYRON-CLAUSIUS:

$$\lambda_{\text{liq. vap.}} = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{koex.}} (v_{\text{vap.}} - v_{\text{liq.}})$$

de verdampingswarmten voor een aantal temperaturen te berekenen. Ter vereenvoudiging van de berekeningen werden daarvoor gekozen de temperaturen, waarbij de dampspanningsbepalingen verricht zijn. De herleiding der vloeistof- en dampdichtheden tot deze temperaturen geschiedde met behulp van de formules, die KEESOM[3]) aangegeven heeft voor de kromme dier dichtheden. Zij luiden:

$$\varrho_{\text{liq.}} = \varrho_k \{1 + A(1-t) + B(1-t)^{\lambda}\}$$

$$\varrho_{\text{vap.}} = \varrho_k \{1 + A(1-t) - B(1-t)^{\lambda}\}.$$

Met de constanten:

$$A = +\ 0.744537;\ B = +\ 1.76408;\ \lambda = 0.341571$$

en de kritische dichtheid $\varrho_{k\,\mathrm{Ar}}$ = 0.53078[1]) leveren zij eene zeer bevredigende aansluiting aan de waarnemingen, behalve voor de

---

[1]) Cf. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte, erstes Heft, pg. 94.

[2]) E. MATHIAS, H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN, Zittingsversl. Nov. en Dec. 1912. Comm No. 131 a.

[3]) W. H. KEESOM, Zittingsversl. Maart 1902. Comm. No. 79. Zie ook J. E. VERSCHAFFELT, Juni 1896, Comm. No. 25 en Zittingsversl. Maart 1900, Comm. No. 55.

dampdichtheden bij de laatste temperaturen, waar de procentische afwijkingen zeer groot worden. Aangezien echter bij die temperaturen de dampdichtheden uit de gewone gaswetten berekend kunnen worden leverde dit in den regel en ook in het onderhavige geval geen bezwaar op.

De waarden van $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{koex.}$ werden berekend met behulp van de reeds medegedeelde formule van RANKINE-BOSE.

Alle grootheden werden nu uitgedrukt in $C.G.S.$ eenheden en vervolgens werd de geheele uitdrukking voor de verdampingswarmte gedeeld door het mechanisch warmteaequivalent, om de uitkomst in calorieën per graad te verkrijgen. De uitkomsten zijn samengevat in tabel III

TABEL V. Verdampingswarmten van argon.

θ	$\varrho_{\Gamma vap.}$	$\varrho_{\Gamma liq.}$	$\lambda_{liq.\ vap.}$ in cal.
— 125.49	0.28727	0.78303	12.916
— 129.83	0.21451	0.88342	17.821
— 134.72	0.16621	0.96258	21.014
— 140.80	0.12115	1.04134	24.105
— 150.57	0.06854	1.13680	29.672
— 161.23	0.03723	1.22414	33.005
— 183.06	0.00814	1.37338	35.001

Ten slotte betuig ik mijn hartelijken dank aan Prof. KAMERLINGH ONNES voor zijne belangstelling in mijn werk.

Met verzoek tot uitgave in de Werken der Akademie wordt door den Heer J. W. MOLL aangeboden het manuscript eener verhandeling van den Heer H. H. JANSSONIUS, getiteld: *„Mikrographie des Holzes einiger technisch wichtigen Holzarten aus Surinam."*

De Voorzitter stelt het manuscript in handen van de Heeren J. W. MOLL en F. A. F. C. WENT met verzoek hierover in een volgende vergadering rapport uit te brengen.

Voor de boekerij der Akademie biedt de Heer H. A. LORENTZ aan een exemplaar der dissertatie van den Heer A. D. FOKKER: „*Over* BROWN'*sche bewegingen in het stralingsveld en waarschijnlijkheidsbeschouwingen in de stralingstheorie.*"

De vergadering wordt gesloten.

ERRATA.

In het verslag der vergadering van 27 September 1913:
p. 392 r. 12 v. o.: in pl. v. waarden leze men waarde.
p. 393 r. 2 en r. 1 v. o.: in pl. v. 1 leze men 389;
in pl. v. 3 leze men 4.

(6 November, 1913).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING van Zaterdag 29 November 1913.

DEEL XXII.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Voorzitter brengt in herinnering dat de NOBEL-prijs voor Natuurkunde dit jaar is toegekend aan het lid der Afdeeling, den Heer H. KAMERLINGH ONNES, wiens wetenschappelijke onderzoekingen grootendeels gepubliceerd werden in de Zittingsverslagen der Afdeeling. Met groote ingenomenheid is het bericht dier toekenning hier te lande ontvangen en ook namens de Afdeeling wenscht hij den Heer KAMERLINGH ONNES hartelijk geluk met deze hooge onderscheiding.

Door applaus geeft de vergadering hare instemming te kennen met de woorden van den Voorzitter.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren J. CARDINAAL en F. A. H. SCHREINEMAKERS dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Eene missive van Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 25 November 1913, waarin de Afdeeling verzocht wordt een Nederlandschen geleerde aan te wijzen, die bereid is de Nederlandsche Regeering, buiten bezwaar van 's Rijks Schatkist, te vertegenwoordigen bij de op 10 December a. s. te Parijs bijeen te komen internationale conferentie voor het samenstellen van een wereldkaart.

Daar, met het oog op den aanstaanden datum van opening der conferentie, spoedig antwoord gewenscht werd, is den Minister reeds bericht gezonden dat door de Afdeeling wordt aanbevolen de Heer Dr. J. J. A. MULLER te Zeist, buitengewoon hoogleeraar in de geodesie aan de Rijks Universiteit te Utrecht, die zich bereid verklaard heeft die vertegenwoordiging op zich te nemen.

De Voorzitter deelt mede dat tot Voorzitter van de Commissie van Toezicht op het Centraal Nederlandsch Instituut voor hersenonderzoek benoemd is de Heer P. ZEEMAN, die de benoeming heeft aangenomen.

De Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN geeft verslag van het behandelde in de door hem, als Regeeringsafgevaardigde, bijgewoonde internationale conferentie inzake radiotelegrafische tijdseinen, onlangs te Parijs gehouden.

Wiskunde. De Heeren HENDRIK DE VRIES en J. CARDINAAL brengen het volgende rapport uit over het in hunne handen gestelde manuscript eener verhandeling van Dr. S. L. VAN OSS, getiteld: „*De stervormige regelmatige polytopen in R_4*".

De hier bedoelde verhandeling is niet slechts een vervolg op de reeds in Dl. VII, N°. 1, van de Verhandelingen dezer Akademie

gepubliceerde studie van denzelfden schrijver, zij is er als het ware de pendant van. Had de schrijver zich in zijne vroegere verhandeling, getiteld: „Das regelmässige Sechshundertzell und seine selbstdeckenden Bewegungen", alsmede in zijn in 1894 verschenen proefschrift, getiteld: „Die Bewegungsgruppen der regelmässigen Gebilde von vier Dimensionen", tot taak gesteld de zes convexe regelmatige polytopen van R_4 te projecteeren op de zijvlakken, en dus ook zijruimten, van een rechthoekig coördinatenstelsel, thans verricht hij hetzelfde voor de 10 stervormige regelmatige polytopen.

In eene beknopte Inleiding vindt men allereerst twee tabellen, waarvan de eerste, en belangrijkste, in de notatie van SCHLÄFLI alle gevallen van regelmatige aaneensluiting van regelmatige polyeders bevat, onverschillig of die aaneensluiting plaats heeft in het reëele of imaginaire gebied van R_4, en of de betreffende figuren gesloten zijn of niet; zij levert de 6 convexe polytopen, benevens de opvulling der ruimte R_3 door kuben, 4 polytopen behoorende tot het imaginaire gebied der R_4, 4 stervormige doch niet gesloten polytopen, en eindelijk de 10 regelmatige stervormige polytopen, in den titel bedoeld, en die alle met de convexe 600- en 120-cel tot ééne familie behooren. In tabel II vindt men de verhoudingsgetallen van de ribbe tot den straal van de omgeschreven hyperspheer voor alle in de eerste tabel voorkomende polytopen.

In eene volgende tabel vindt men voor de 10 stervormige polytopen de kenmerkende getallen, n.l. het aantal hoekpunten, ribben, zijvlakken en zijruimten, terwijl ter vergelijking zijn toegevoegd dezelfde getallen voor de 600- en 120-cel; er blijkt uit: 1°. dat 9 van de 10 polytopen de hoekpuntengroep van de 600-cel bezitten, terwijl slechts één de hoekpuntengroep der 120-cel vertoont; 2°. dat verschillende polytopen onderling hetzelfde ribbengeraamte bezitten; en 3°. dat als men de symbolen der 10 stervormige polytopen en der beide convexe op bepaalde wijze in twee rijen onder elkaar schrijft, door eene eenvoudige omzetting van twee getallen de eene rij in de andere overgaat.

In § II behandelt de schrijver de stervormige 600-cel met 191-voudigen mantel, het eenvoudigste der 10 stervormige polytopen, ontdekt door SCHLÄFLI, en door hem uitvoerig bestudeerd in zijn nagelaten werk: „Theorie der vielfachen Kontinuität"; ingevolge eene reeds vroeger door den schrijver gemaakte opmerking konden de projecties dezer cel onmiddellijk uit Tafel V der vroegere verhandeling worden afgeleid door zekere convexe tienhoeken in stervormige te veranderen.

Eindelijk worden in de §§ III en IV de overige polytopen bespro-

ken, met uitzondering van één exemplaar, dat het merk $^5/_2$ 33 draagt, en zeer gecompliceerd is; de schrijver wenscht dit polytoop afzonderlijk te bestudeeren, en zijne uitkomsten als supplement toe te voegen aan de tegenwoordige verhandeling, die ondergeteekenden beschouwen als eene zeer belangrijke bijdrage tot de kennis der vierdimensionale polytopen, en daarom gaarne ter opname in de werken der Akademie aanbevelen. De Commissie stelt zich voor zich met den schrijver te verstaan omtrent hetgeen thans, en hetgeen in het supplement zal worden opgenomen.

De Commissie voornoemd
Hk de Vries.
J. Cardinaal.

Amsterdam, 23 Nov. 1913.

Plantenkunde. — De Heeren J. W. Moll en F. A. F. C. Went brengen het volgende rapport uit over het in hunne handen gestelde manuscript eener verhandeling van den Heer H. H. Janssonius, getiteld: *„Mikrographie einiger technisch wichtigen Holzarten aus Surinam"*.

De in onze handen gestelde verhandeling van den Heer H. H. Janssonius is getiteld: „Mikrographie einiger technisch wichtigen Holzarten aus Surinam". Zij bevat de beschrijving van een achttal houtsoorten, die bij wijze van proef, vanwege het Surinaamsche boschbestuur in den handel zullen worden gebracht. Zijne Excellentie, de Minister van Koloniën keurde het goed, dat de Heer Janssonius een deel van den tijd, dien hij anders, in opdracht van het Ministerie van Koloniën, aan de beschrijving der Javaansche houtsoorten wijdt, aan dit onderzoek zou besteden. Het doel van dit onderzoek is in de eerste plaats aan de praktijk een vaste basis te verschaffen bij de herkenning der bedoelde houtsoorten en het is een gunstig teeken des tijds, dat men van die zijde, de beteekenis van wetenschappelijk onderzoek in deze richting duidelijk begint in te zien. Het beoogde doel is in het werk van den Heer Janssonius, dat volgens een beproefde methode en met groote zorg verricht is, zeker volkomen bereikt. Bovendien is hier een eerste proeve geleverd van de mikrographie van eenige West-Indische houtsoorten op zoodanige wijze, dat zij navolging verdient. Waar vroeg of laat deze mikrographie, in het belang der kolonie en in dat der wetenschap zal moeten worden ter hand genomen, is het zeer wenschelijk, dat deze eerste proeve, die later den toon kan aangeven, worde open-

baar gemaakt. Ten slotte zij opgemerkt, dat reeds bij dit eerste onderzoek enkele systematisch niet onbelangrijke resultaten te voorschijn kwamen, die wel, met het oog op het kleine aantal der onderzochte houtsoorten, met voorzichtigheid moeten worden aanvaard, maar in elk geval een aanwijzing voor verder onderzoek bevatten. Op grond van het bovenstaande meenen wij de afdeeling met gerustheid te mogen aanraden, deze verhandeling van den Heer JANSSONIUS in de Verhandelingen van de Akademie op te nemen.

Groningen, / *Utrecht,* } 20 November 1913.

J. W. MOLL.
F. A. F. C. WENT.

In overeenstemming met de conclusie van beide rapporten wordt besloten de verhandelingen op te nemen in de Werken der Akademie.

Anatomie. — De Heer J. BOEKE doet eene mededeeling: „*Over samengroeiing van gevoels- en bewegingszenuwen.*" (2de mededeeling).

In de vorige, op deze vraag betrekking hebbende mededeeling [1]) werden een aantal proeven beschreven, waarin bij volwassen egels de beide tongzenuwen aan eene zijde van den hals werden doorsneden, en waarbij daarna het centrale einde van den nervus hypoglossus met het periphere gedeelte van den nervus lingualis werd vereenigd, terwijl de beide andere stukken van de genoemde zenuwen zoo ver mogelijk werden geëxstirpeerd. Het resultaat dezer experimenten was, dat de zenuwvezelen van het centrale eind van den nervus hypoglossus bij de regeneratie in het periphere stuk van den nervus lingualis ingroeiden, deze zenuwbaan tot aan het einde toe bleven vervolgen en zich ten slotte vertakten tot het vormen van eindorganen in het voor den nervus hypoglossus zoo volkomen atypische gebied van de mucosa en de submucosa van de tong. Gebrek aan materiaal had mij verhinderd, toen ter tijd de omgekeerde proeven te verrichten, nl. het met elkaar verbinden van het centrale stuk van den doorsneden nervus lingualis met het periphere stuk van den nervus hypoglossus.

In den afgeloopen zomer (1913) was ik in staat aan een aantal volwassen egels [2]) deze laatstgenoemde experimenten te verrichten.

[1]) Zie verslag van deze vergadering van 22 Februari 1913.

[2]) In het geheel werden 70 egels voor deze laatste reeks van experimenten geopereerd. Een aantal stierven evenwel voor het einde van den tijd, die voo regeneratie moest verloopen (3 à 4 maanden).

Hierbij werd dus, wederom bij volwassen egels, aan de eene zijde van den hals de nervus hypoglossus daar waar hij den nervus lingualis kruist, opgezocht, blootgelegd, de beide zenuwen doorsneden en het centrale einde van den nervus lingualis verbonden met het periphere stuk van den nervus hypoglossus. De beide andere stukken van de zenuwen werden zoo ver mogelijk geëxstirpeerd, en na verloop van eenige maanden (3—5) werd de nervus hypoglossus aan dezelfde zijde doch meer centraalwaarts, in den hals doorsneden, om eventueele regeneratie van uit het centrale einde van deze zenuw uit te schakelen. Door verwijdering van de kronen van

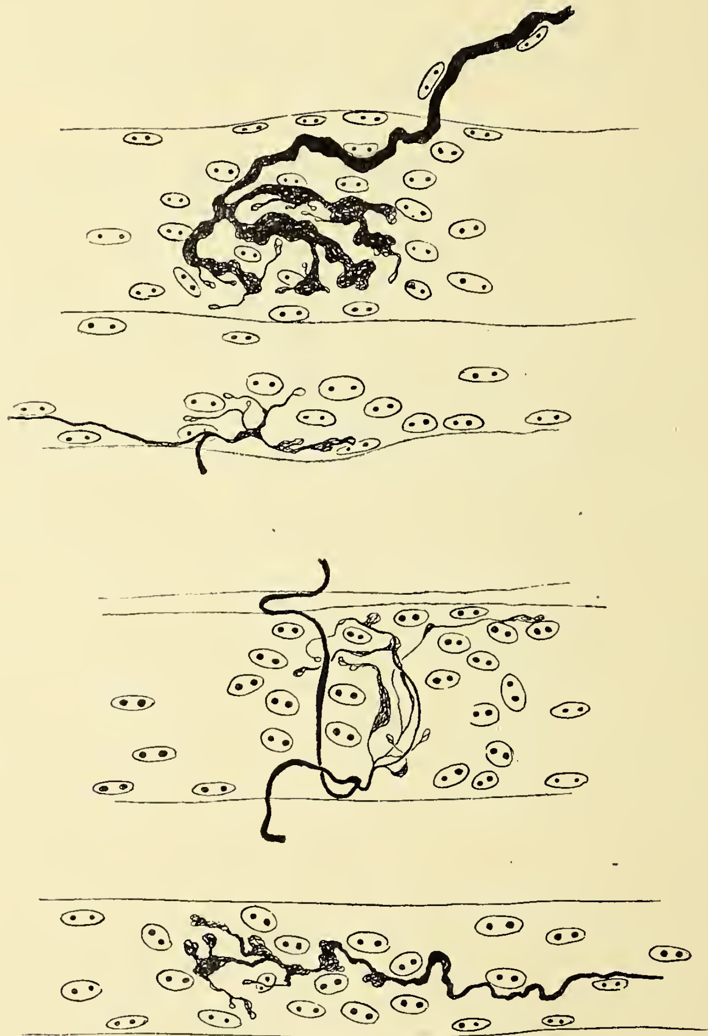


Fig. 1. Eindorganen, door regenereerende lingualisvezelen, in de hypoglossusbaan uitgegroeid, op de spiervezelen gevormd, 77 dagen na de operatie.

tanden en kiezen werd evenals bij de vorige proeven het zich vormen van ulcera op de verlamde en gevoelloos gemaakte tonghelft voorkomen. 15—18 dagen na de 2de operatie werden de dieren gedood, met neutrale formol geïnjicieerd en gefixeerd, en daarna doorsneden door de tong volgens de methode van BIELSCHOWSKY behandeld en gekleurd.

Het resultaat van deze experimenten was identisch met dat van de in de eerste mededeeling besproken eerste reeks van proeven.

Ook hier groeiden de heterogene zenuwstukken goed aan elkaar, zoodat in de meerderheid der gevallen een vaste vergroeiing van lingualis en hypoglossus werd geconstateerd, en ook hier groeiden de regenereerende zenuwvezels van uit het centrale stuk van den nervus lingualis in de oude baan van het er mede vergroeide periphere stuk van den nervus hypoglossus uit. Evenals bij de vorige proeven bleken ook hier de regenereerende zenuwvezelen niet bij machte te zijn de eenmaal ingeslagen baan te verlaten. Zoo vindt men dus in de dwarse doorsneden door de tong de takken van den nervus lingualis volkomen leeg, de sensibele zenuwplexus in mucosa en submucosa eveneens, terwijl alle takken van het hypoglossussysteem vol zijn van regenereerende en als zoodanig gemakkelijk herkenbare zenuwdraden.

Aan het einde van de zenuwbaan aangekomen, bereiken de regenereerende zenuwdraden het eindgebied, in casu de spiervezelen, en evenals door de hypoglossus-vezelen die in de lingualis-baan uitgroeiden aan het einde dier baan eindvertakkingen werden gevormd in de mucosa, zoo worden ook hier door de uitgroeiende lingualisvezelen eindvertakkingen op de spiervezelen gevormd.

In fig. 1 en 2 zijn een aantal dezer eindvertakkingen zoo nauwkeurig mogelijk weergegeven. Van de spiervezelen zelf zijn alleen de omtrek en de sarcoplasmakernen in de teekening opgenomen.

Bij het experiment, waaraan deze beide figuren zijn ontleend, was den 19den Mei 1913 bij een volwassen egel rechts de hypoglossus met het centrale stuk van den doorsneden nervus lingualis vereenigd.

Twee maanden na deze operatie werd de hypoglossus meer centraalwaarts (in den hals) nogmaals doorsneden. 17 dagen na deze tweede operatie werd het dier gedood en volgens de boven beschreven methode de tong verder verwerkt. Alle eventueel van uit den centralen hypoglossus uitgegroeide vezels zijn in die $2^1/_2$ week zonder uitzondering gedegenereerd, bij de operatie was zorg gedragen, zoo weinig mogelijk weefsel en zenuwvezels te laedeeren, en het onderzoek van het lidteeken toonde dan ook aan, dat het slechts de lingualisvezelen waren, die bij de regeneratie in de hypoglossusbaan

waren uitgegroeid. De in de beide figuren (1 en 2) afgebeelde eindvertakkingen op de spiervezelen, uit zenuwvezelen, in de hypoglossusbaan uitgegroeid, ontstaan, moeten dus wel tot het lingualissysteem

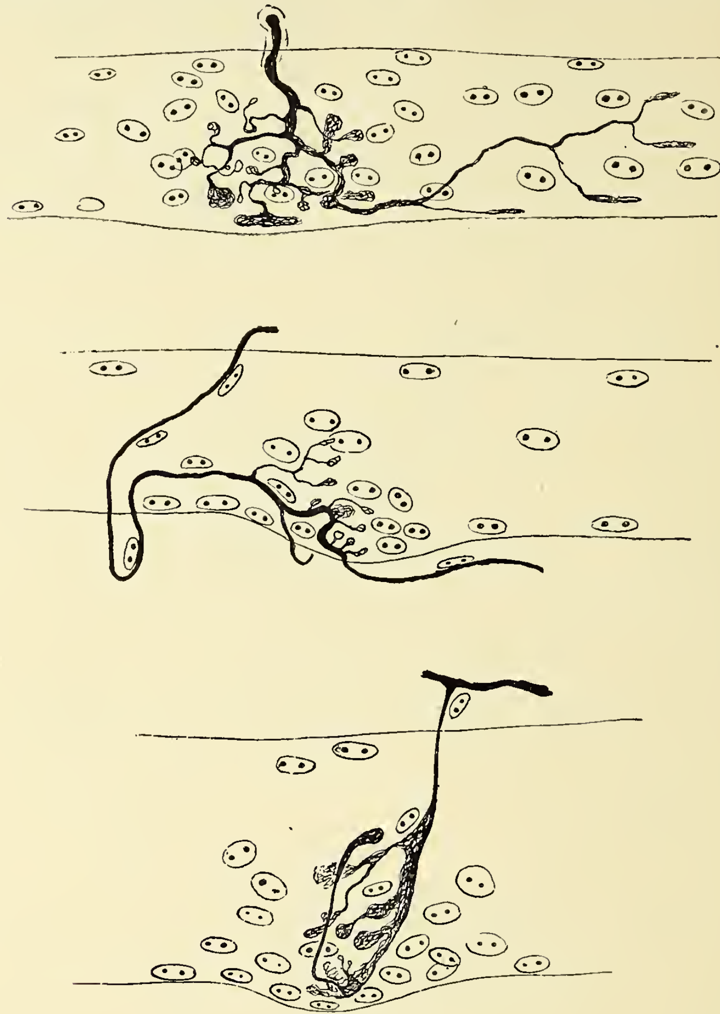


Fig. 2. Uit dezelfde serie als fig. 1.

behooren. Beschouwt men deze eindvertakkingen nauwkeuriger, dan ziet men, dat zij wel een eenigszins afwijkenden vorm bezitten, maar toch hetzelfde karakter, dezelfde algemeene eigenschappen vertoonen, die de regenereerende eindorganen van den nervus hypoglossus vertoonen bij regeneratie van den zenuw na eenvoudige doorsnijding van den nervus hypoglossus. Zij groeien ook hier in de oude zoolplaat, de sarcoplasmaophooping op de spiervezelen, die bij de homogene regeneratie een neurotropischen (neurocladischen) invloed op de uitgroeiende motorische zenuwvezels bleek uit te oefenen. Zij vertak-

ken zich ook hier op den spiervezel zelf, zij liggen ook hier hypolemmaal. Trots hun ietwat afwijkenden vorm vertoonen zij dus in de hoofdlijnen denzelfden bouw als de geregenereerde hypoglossus-eindvertakkingen.

In deze tweede reeks van experimenten zien wij dus weder dezelfde verschijnselen zich voordoen, die wij konden vaststellen bij de eerste reeks van proeven. Ook hier zien wij bevestigd, dat regenereerende zenuwvezelen, eenmaal in een bepaalde periphere zenuwbaan ingedrongen, niet in staat zijn deze te verlaten, doch gedwongen worden, de baan tot aan het einde te volgen. Ook hier zien wij dan de regenereerende zenuwvezelen in een voor hen volkomen abnormaal, atypisch gebied eindorganen vormen, die wel niet in alle opzichten identisch zijn met de door de voor dat bepaalde eindgebied typische zenuwen bij de regeneratie gevormde eindorganen, maar die toch in velerlei opzicht op deze laatste eindorganen gelijken. Wij kunnen dit dus zoo formuleeren, dat bij de regeneratie van zenuwen de vorm van de eindorganen, door de uitgroeiende zenuwdraden gevormd, tot op zekere hoogte bepaald wordt door de omgeving, waarin zich die eindorganen ontwikkelen, en dat de eigenaardige invloed, die bij de normale regeneratie door de sarcoplasmaophooping der oude zoolplaten op de uitgroeiende motorische vezelen wordt uitgeoefend, en die maakt, dat de nieuwe eindplaten weer hier ter plaatse met de spiervezels vergroeien, op dezelfde wijze werkt ten opzichte van de in het hypoglossus-gebied uitgroeiende lingualisvezelen.

De beide afbeeldingen in Fig. 3 illustreeren een ander feit, dat uit deze proeven kan worden afgeleid.

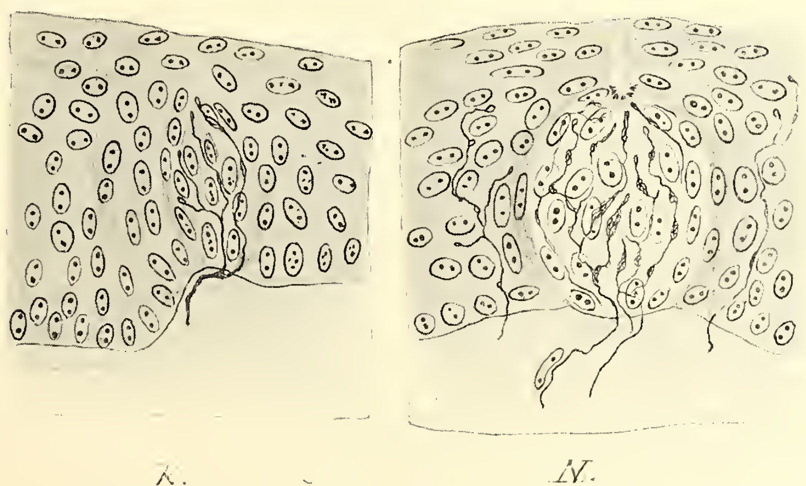


Fig. 3. Doorsnede door twee papillen van de tong met bij N een normale smaakbeker, bij R een smaakbeker, regenereerende onder den invloed van hypoglossus-vezelen.

Zooals men weet, worden de smaakbekers op de tong geinnerveerd door den glossopharyngeus en door den lingualis (chorda tympani). De eindvezelen der smaakzenuwen vormen een vertakking om en tegen de cellen van den smaakbeker zelf (gemmale zenuwvezelen) en dringen ook in het omringende spithelium binnen (perigemmale zenuwvezelen). In fig. 3 is bij *N* een dergelijke normale smaakbeker afgebeeld. Snijdt men de smaakzenuw door, dan degenereeren de smaakbekers en gaan nagenoeg volkomen te gronde. Regenereert de zenuwvezel weer na de doorsnijding, dan herstellen zich ook (doch dit niet altijd) de smaakbekers.

In fig. 3 *R* is nu een smaakbeker afgebeeld uit een papilla fungiformis van de tong van een egel, bij welke voor 5 maanden de nervus lingualis en hypoglossus waren doorgesneden, en waarbij het centrale einde van den nervus hypoglossus met het periphere einde van den nervus lingualis was verbonden, een van de egels uit de eerste reeks van proeven derhalve. De hypoglossus-vezelen waren in de lingualis-baan uitgegroeid, en uit de afbeelding in fig. 3 *R* blijkt, dat ook onder den invloed van deze uitgroeiende hypoglossus-vezelen de smaakbeker zich weer herstelt. Het is n.l. het typische beeld van een zich in regeneratief herstel bevindenden smaakbeker, hetwelk fig. 3 *R* ons vertoont.

Hieruit blijkt dus, dat ook de regenereerende hypoglossus-vezelen een trophischen invloed op de vervallen, gedegenereerde smaakbekers uitoefenen. Op zichzelf is dit niet vreemd, daar bij de normale regeneratie na doorsnijding van den hypoglossus de spiervezels, atrophisch geworden na de destructie van de zenuw en de daardoor ontstaande verlamming, zich bij de regeneratie van den nervus hypoglossus weer herstellen onder den invloed van de indringende motorische innervatie.

Ook het omgekeerde schijnt echter het geval te zijn. Na doorsnijding van de motorische zenuwen geraken de spiervezelen van de tong in een eigenaardig trillenden, fibrillairen bewegingstoestand, die met het bloote oog duidelijk zichtbaar is, en een eigenaardigen aanblik oplevert.

Bij de regeneratie van de motorische zenuwvezelen houdt deze fibrillaire trillingstoestand van de spiervezelen op. Men ziet bij het levende dier eenige maanden na de operatie de trillingen minder worden en langzamerhand geheel en al verdwijnen. Onderzoekt men nu doorsneden door de tong, dan ziet men in de verlamde tonghelft overal geregenereerde motorische eindplaten op de zich nu weder herstellende spiervezelen.

Ook in de tweede reeks van experimenten, waarbij dus de

lingualisvezelen in de baan van den nervus hypoglossus geleid worden, bleek nu evenwel dit eigenaardig verschijnsel op te treden. In verscheiden gevallen zag ik na eenige maanden duidelijk de fibrillaire trekkingen in de verlamde tonghelft minder sterk worden, ja bijna geheel verdwijnen (geheel en al verdwijnen zag ik ze nooit). Bij het onderzoek van de gekleurde doorsneden door de tong kon in zulke gevallen geconstateerd worden, dat werkelijk door de ingegroeide lingualisvezelen op de spiervezelen eindvertakkingen van de in fig. 1 en 2 afgebeelde gedaante waren gevormd. Ook door sensibele zenuwvezels schijnt dus een dergelijke trophische invloed te worden uitgeoefend, en de vraag kan worden gesteld, of hier niet een zeer algemeen verschijnsel tot deze eigenaardige uiting komt.

Het algemeen resultaat is dus bij beide proefreeksen hetzelfde.

Men kan zich nu echter afvragen, of het proefobject wel deugdelijk is, of werkelijk de nervus hypoglossus slechts motorische, de lingualis slechts sensibele elementen bevat. Dit is nu niet het geval. Snijdt men aan de eene zijde van den hals den nervus lingualis door, aan de andere zijde den nervus hypoglossus, en onderzoekt men dwarse doorsneden door de tong van het 8 à 10 dagen na deze operatie gedoode dier, dan blijken in de tonghelft, waar de lingualis is gedegenereerd, nog duidelijke buiten het sarcolemma tegen de spiervezels aanliggende sensibele eindorganen, voor het spiergevoel dienende, te zijn bewaard gebleven. Deze moeten dus in den nervus hypoglossus verloopen.

In de andere helft van de tong, waar dus de hypoglossus-vezelen zijn doorgesneden en vernietigd, blijkt niet alle contact van de zenuwvezelen met de spiervezelen te zijn verdwenen, en blijken nog fijne zenuwvezelen met de spiervezelen verbonden te zijn, die dus in den nervus lingualis, in de chorda tympani waarschijnlijk moeten verloopen (accessorische spierinnervatie). Ook verloopen verder in den nervus lingualis vasomotorische, dus centrifugale vezelen.

Toch wordt m.i. het algemeene resultaat hierdoor niet waardeloos. In de eerste plaats kan men bij den egel de chorda tympani isoleeren, intact laten en dus als het ware uit de vergroeiingsproeven uitschakelen.

In de tweede plaats is bij de regeneratie van den nervus hypoglossus in de lingualisbaan (en evenzoo bij de omgekeerde verbinding) het aantal indringende zenuwvezelen zoo groot, zoo overvloedig, zijn de takken van den lingualis zoo volkomen opgevuld met regeneerende hypoglossus-vezelen, dat het practisch onmogelijk is, dat deze slechts uit de sensibele vezelen van den nervus hypoglossus zouden stammen.

Hetzelfde argument geldt voor de regeneratie van lingualis-vezelen in de hypoglossus-baan.

Ik meen dan ook de reeds in de eerste mededeeling geformuleerde stelling, dat wel degelijk sensibele vezelen met motorische kunnen vergroeien, en omgekeerd, volkomen te kunnen volhouden. Ook de in de vorige bladzijden geformuleerde stellingen blijven volgens mijne meening onaangetast.

Leiden, November 1913.

Scheikunde. — De Heer Ernst Cohen doet mede namens den Heer W. D. Helderman eene mededeeling over: *„De allotropie van Zink I"*.

Sedert meer dan een halve eeuw hebben verschillende auteurs zich met de vraag beziggehouden, of zink in verschillende allotrope vormen kan voorkomen [1]. Eerst in het jaar 1890 is het Le Chatelier [2]) gelukt aan te toonen, dat dit metaal bij ongeveer 350° een overgangspunt bezit. Dat dit inderdaad zoo is, mogen wij thans wel aannemen, want de latere onderzoekingen van Mönkemeyer [3]), die 321° vindt, van Benedicks [4]) (die 330° opgeeft, smeltpunt van zuiver zink 419°.4) en de enkele weken geleden gepubliceerde metingen van Max Werner [5]) (hij vindt 300°) bevestigen Le Chatelier's resultaten voldoende. Op de verschillen, die tusschen de metingen der genoemde waarnemers bestaan, zullen wij later terugkomen.

De vraag, of er een tweede overgangspunt bestaat, dat volgens Benedicks bij 170° zou liggen, moge voor het oogenblik onbeantwoord worden gelaten, daar Max Werner dit tweede punt niet heeft kunnen terugvinden.

Reeds Charles Hobson en Charles Sylvester [6]) hebben vastgesteld, dat de mechanische eigenschappen van het zink in verschillende temperatuurgebieden zeer verschillend zijn; hier worde er slechts op gewezen, dat, gelijk wij ook zelf hebben vastgesteld, zink, dat

---

[1]) De oudere litteratuur op dit gebied zullen wij in onze uitvoerige mededeeling in de Zeitschrift für physik. Chemie behandelen.

[2]) C. R. 111, 414, 454 (1890). Contribution à l'étude des alliages, Paris 1901, p. 416.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie, **43**, 182 (1905).

[4]) Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik, **6** (1910). Citaat naar Overdruk; Metallurgie, **7**, 531 (1910).

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **83**, 275 (1913).

[6]) Nicholson's Journal of Natural Philosophy, **11**, 304 (1806). Vertaling in Gehlen's Neues allgemeines Journal der Chemie, **6**, 728 (1806).

bij gewone temperatuur hard is, na smelten en plotseling afkoelen („abschrecken") buitengewoon broos wordt.

Velen, die zich met de studie van het zink hebben beziggehouden, vestigen er de aandacht op, dat de waarden, die men voor het spec. gew. van dit metaal vindt opgegeven, zeer sterk uiteenloopen en dit feit is voor KAHLBAUM [1]) en zijn medewerkers (in navolging van SPRING) aanleiding geweest te onderzoeken, in hoeverre blootstelling aan zeer hooge drukkingen de dichtheid van metalen in het algemeen een verandering doet ondergaan. Wij zullen op deze kwestie later in een afzonderlijke verhandeling terugkomen, maar wijzen er hier op, dat reeds jaren geleden door BOLLEY [2]) zoomede door RAMMELSBERG [3]) onderzoekingen zijn uitgevoerd om na te gaan, in hoeverre de voorgeschiedenis (snel afkoelen na smelten; langzaam afkoelen, enz.) op het spec. gew. van het zink eenigen invloed uitoefent. BOLLEY's proeven zijn niet nauwkeurig genoeg om eenig definitief besluit te trekken, en ook die van RAMMELSBERG, die zijn ervaringen resumeert met de woorden: „Nach dem Gesagten handelt es sich hier nicht um molekulare Modifikationen. Wir finden nur, dass der schnelle Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand die Sprödigkeit des Metalls erhöht . . ." zijn, gelijk zal blijken, niet voldoende betrouwbaar. Een nieuw onderzoek scheen ons gewenscht, vooral, daar in verband met onze onderzoekingen over tin, bismuth en kadmium zoomede op grond van het bestaan van een overgangspunt bij ± 350° mocht worden verwacht, dat ook bij het zink zou blijken, dat het metaal, dat men tot dusverre met den naam „zink" betitelde, een *metastabiel* mengsel van twee (of meer) allotrope modifikaties van zink is.

De volgende proeven bewijzen, dat zulks inderdaad het geval is. Een kilo zink („KAHLBAUM" — Berlin), waarin (in 100 gram) verontreinigingen niet konden worden aangetoond, werd gesmolten en daarna uitgegoten in een cylindervormige huls van asbest-papier, die in een bekerglas was geplaatst. Dit bekerglas was aangevuld met vast koolzuur en alkohol. Het gesmolten metaal werd dus sterk „abgeschreckt". De aldus ontstane metaalcylinder werd op de draaibank tot lange dunne reepen afgedraaid, terwijl het buitenste gedeelte buiten gebruik werd gehouden.

Na ontvetting bepaalden wij met de voorzorgen, die in onze mededeeling over het kadmium [4]) zijn beschreven,

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 177 (1902).

2) LIEBIG's Annalen, **95**, 294 (1885).

3) Monatsberichte der königl. preussischen Akad. der Wiss. zu Berlin, 1880, pag. 225.

4) Verslagen, **22**, 420 (1913).

de dichtheid bij 25°.0 $\left(d\frac{25°.0}{4°}\right)$ van twee verschillende gedeelten van het materiaal, die wij met Zn_I en Zn_{II} zullen aanduiden.

Aldus werd gevonden: (24 uren nadat het „Abschrecken" had plaats gehad):

$$d\frac{25°.0}{4°} Zn_I\ 7.130 \quad Zn_{II}\ 7.129.$$

Elk dier preparaten (van elk ± 35 gram) werd nu afzonderlijk in een kolfje van Jenaglas met ronden bodem gebracht, waarin zich zooveel zinksulfaat-oplossing (verzadigd bij 15°) bevond, dat het metaal er geheel mede bedekt was. Daarna voorzagen wij de kolfjes van een koeler met terugvloeiing en hielden de vloeistof in beide kolfjes gedurende langen tijd op ruim 100°.

Van tijd tot tijd werd het metaal uit elk der kolfjes verwijderd, met verdund zoutzuur gewasschen, daarna met water, totdat de SO_4 en Cl-reaktie verdwenen was, dan met alkohol en eindelijk met aether. Hierna volgde drooging in vakuo boven zwavelzuur.

Na die behandeling werd het spec. gew. van elk der preparaten Zn_I en Zn_{II} opnieuw pyknometrisch bepaald, waarbij telkens de geheele massa, dus ongeveer 35 gram, in gebruik werd genomen.

Aldus werd gevonden:

Spec. gew. $d\frac{25°.0}{4°.}$

	Preparaat Zn_I	Preparaat Zn_{II}
Na 24 uren	7.124	7.128
„ 72 „	7.114	7.121
„ 192 „	7.116	7.112
„ 336 „	7.102	7.109

Vergelijkt men deze waarde met de oorspronkelijke, dan ziet men, dat de dichtheid der beide preparaten niet minder dan gemiddeld 24 eenheden der derde decimaal is afgenomen en dat die afneming met den tijd geregeld voortgaat.

Geheel in overeenstemming met dit resultaat is de waarneming, die Kahlbaum en zijne medewerkers indertijd hebben gedaan. Zij distilleerden zink in een porseleinen buis in vakuo. De plaats, waar het gedistilleerde metaal zich in de buis had afgezet, werd bepaald door het geheel met behulp van Röntgen.stralen te photografeeren. Uit de aldus verkregen photografie, die zij in hunne verhandeling reproduceerden, blijkt, dat het zink zich niet ver van de plaats, die tijdens de distillatie het sterkst verhit werd, heeft afgezet. Het metaal

heeft dus gelegenheid gehad bij hooge temperatuur langzamerhand zijn evenwichtstoestand te bereiken en geheel daarmede in overeenstemming is, dat zij $d.\frac{20^\circ}{4^\circ}$ 6.922 hebben gevonden. Deze waarde ligt dus waarschijnlijk zeer dicht bij de juiste waarde van het spec. gew. van zuiver α-zink.

Onze proef leert, dat wij „zink" als een metastabiel systeem hebben te beschouwen. De modifikatie, die bij hooge temperatuur is ontstaan gaat slechts langzaam in die over, welke bij 100° (resp. bij gewone temperatuur) de stabiele is. Evenals bij tin, bismuth en kadmium vinden wij dus, dat onze „zinkwereld" zich in metastabielen toestand bevindt en dat, gegeven het verschil in spec. volume der beide genoemde modifikaties, zinken voorwerpen bij de stabiliseering moeten uiteenvallen.

Ten slotte worde nog het volgende opgemerkt:

Sinds eenigen tijd bedient de techniek zich van een methode van M. U. Schoop tot het bedekken van voorwerpen met een metaallaag, welke den naam van „schopieren" draagt. Zij komt hierop neer, dat het metaal, dat ter bedekking van eenig voorwerp moet dienen, als draad door de vlam van een knalgasbrander mechanisch wordt voortgeschoven en na smelting met behulp van een in die vlam geblazen stikstofstroom snel wordt verstoven en aldus in den vorm van een metaalwolk het bedoelde oppervlak treft en zich daarop hecht.

Het behoeft wel niet nader betoog, dat deze wijze van doen een ideale methode vormt tot het doen ontstaan van „abgeschreckt" metaal. Heeft men op deze wijze eenig voorwerp b.v. met „Zink" bedekt, dan zal zich dit na den terugkeer tot gewone temperatuur in *metastabielen* toestand bevinden en wij mogen dus voorspellen, dat die laag op den duur zal uiteenvallen.

Dat wij hier inderdaad niet met het gewone zink te doen hebben, bewijst de ervaring bij het tin opgedaan, die door Neuburger [1]) aldus wordt beschreven: „.... ebenso erleiden diese unter Umständen auch eine teilweise Veränderung ihrer physikalischen Eigenschaften, die in einer Vergrösserung der Härte besteht. .... Während gegossenes Zinn nach der Brinellschen Kugeldruckprobe einen Härtegrad von 9.5 aufweist, zeigt gespritztes einen solchen von 14.2".

Wij hopen later op de eigenschappen dezer „gespoten" metalen en hunne metastabiliteit terug te komen.

van 't Hoff—*Laboratorium.*

Utrecht, November 1913.

1) Die Naturwissenschaften, 1, 465 (1913).

Plantkunde. — De Heer WENT biedt een mededeeling aan van den Heer W. H. ARISZ over: „*Lichtstemming bij de haver*".

(Mede aangeboden door den Heer J. W. MOLL).

§ 1. *Inleiding.*

In deze voorloopige mededeeling zal besproken worden een reeks van verschijnselen, die men gewoon is samen te vatten als stemmingsverschijnselen. Onder stemming pleegt men te verstaan den toestand van een orgaan, die bepaalt met welk effect het op een prikkel van een bepaalde sterkte reageert. Verandering van stemming blijkt dus uit een veranderde reactie ten opzichte van een prikkel van dezelfde grootte. Zoo is reeds langen tijd bekend, dat in het licht gegroeide planten tegenover een éénzijdige belichting niet dezelfde gevoeligheid vertoonen als geëtioleerde. PRINGSHEIM [1]) heeft in een reeks van onderzoekingen getracht deze processen nader te leeren kennen, terwijl zoo juist een onderzoek van CLARK [2]) verschenen is, dat als uitbreiding van PRINGSHEIM's onderzoekingen in vele gevallen aanknoopingspunten met de hier mee te deelen resultaten biedt. De uitkomsten door CLARK en mij verkregen, wijken op een fundamenteel punt van elkaar af, de geldigheid van de energiewet voor de negatieve reactie.

Ook onze waarnemingen over den invloed van alzijdige voor- en nabelichting bieden in het oog vallende verschilpunten. Waar gelukkig CLARK's publicatie voor het afsluiten van deze onderzoekingen verschenen is, heb ik zijn resultaten door controleproeven kunnen toetsen, die tenminste bij den invloed van de alzijdige nabelichting zijn afwijkende resultaten voldoende hebben opgehelderd. Voor een gedetailleerde uiteenzetting en theoretische beschouwingen moet ik echter verwijzen naar de binnenkort verschijnende uitvoerige samenvatting van mijne onderzoekingen.

§ 2. *Methode.*

De methode, die ik bij mijne proeven gevolgd heb, is principieel dezelfde, die PRINGSHEIM en CLARK hebben gebruikt. Beide onderzoekers verkregen de alzijdige belichting door potten met kiemplanten op een klinostaat om verticale as voor een lichtbron te laten

---

1) COHN's Beiträge Bd. 9. 1909. Bd. 10. 1910

2) Zeitschr. f. Bot. Bd. 5. H. 10. 1913.

draaien. De bezwaren van deze methode zijn, dat door de excentrische opstelling van de meeste planten deze niet aan alle kanten evenveel licht ontvangen, terwijl bovendien, doordat zich in elken pot vele planten bevinden ze telkens in elkaars schaduw komen te staan. Door de welwillendheid van Prof. WENT was ik in staat een speciaal voor deze proeven gebouwd toestel te kunnen gebruiken. Het is een soort multiklinostaat, waarbij 20 potjes ieder om eigen as tegelijkertijd draaien. De opstelling is zoodanig, dat bij een afstand tusschen lichtbron en toestel van 1 Meter het uitgesloten is, dat de planten in elkaars schaduw staan. De snelheid van een omdraaiing wisselt van 4 sec. tot 4 min., terwijl een rem met electrische contact-inrichting het mogelijk maakt juist een geheel aantal omwentelingen te belichten. Aangezien de planten om hun eigen as draaien is het mogelijk zonder gevaar voor centrifugaalkracht vrij groote rotatie-snelheden te gebruiken. Bij de proeven van de hier gepubliceerde serie's is steeds met een snelheid van 5 seconden gewerkt. Als lichtbron diende een NERNST projectielamp met constant gehouden stroomsterkte brandende. Het licht van de lamp, die buiten de donkere kamer was opgesteld, kwam, na door een koelinrichting met stroomend water gegaan te zijn, door een sluiter in de donkere kamer. Door het tusschenplaatsen van schijven mat- en melkglas was in enkele seconden de lichtsterkte te veranderen. Grootere sterkte van belichting dan 450 M. K. was op den afstand, waarop de multiklinostaat was opgesteld, met behulp van deze lamp niet te verkrijgen. De hierna genoemde proeven met eenzijdige belichting bij grootere intensiteiten zijn uitgevoerd met behulp van een projectielamp met booglicht, die op 1 Meter afstand een sterkte van belichting gaf van 4600 M. K. De getallen, die op deze laatste belichtingen betrekking hebben, maken geen aanspraak op groote nauwkeurigheid.

De proeven zijn genomen in een kleine donkere kamer, die zich in de experimenteerkas van het laboratorium bevindt. Met behulp van een door een thermoregulateur geregelde electrische verwarming kon deze kleine ruimte voortdurend op 23° C. worden gehouden.

§ 3. *Een alzijdige voorbelichting gevolgd door een eenzijdige nabelichting.*

Om de stemming van een plant op een bepaald oogenblik te bepalen moet die plant op dit oogenblik eenzijdig belicht worden en de reactie, die hiervan het gevolg is, worden nagegaan. In den loop der onderzoekingen is het gebleken, dat het wenschelijk was de eerste twee uren het krommingsproces geregeld te blijven volgen. Het bleek

niet noodig te zijn dit langer voort te zetten, daar na twee uur geen nieuwe phototropische verschijnselen meer zichtbaar worden. Onderzocht is nu hoe een plant na verschillende sterkte en duur van voorbelichting zich gedraagt ten opzichte van een eenzijdige belichting van verschillende sterkte. Om de stemming juist aan het einde van de voorbelichting te bepalen is het noodig de hoeveelheid energie van de eenzijdige nabelichting in zoo kort mogelijken tijd toe te voeren. Hoe zeer dit gewenscht is, blijkt vooral uit de hierna te bespreken uitklinkprocessen. In afwijking van PRINGSHEIM en CLARK heeft dus de eenzijdige nabelichting niet steeds plaats gehad met dezelfde intensiteit, waarbij de planten eerst geroteerd hadden.

Veelmeer is er naar gestreefd, in een zoo kort mogelijken tijd een bepaalde energiehoeveelheid toe te voeren, wat alleen bij de grootere energiehoeveelheden door de lichtsterkte beperkt was. Ik heb den invloed van een alzijdige voorbelichting nagegaan, door bij 5 verschillende intensiteiten d. z. 5.5, 12.1, 25, 100 en 450 M. K. de planten gedurende korter of langer tijd te laten roteeren. De resultaten van de 4 eerste heb ik in tabelvorm hier opgenomen.

Zonder op de punten van overeenkomst en afwijking in te gaan, daar dit een uitvoerige uiteenzetting zou vereischen, wensch ik hier alleen op te merken, dat Tabel I vergelijkbaar is met het onderzoek van PRINGSHEIM, (2e mededeeling VI) tabel III overeenkomst vertoont met CLARK's fig. 2.

Het is vooral door de beschouwing van tabel I, waarbij de intensiteit van de voorbelichting het zwakste is: 5.5 M. K., dat wij ons het gemakkelijkst over den invloed der alzijdige voorbelichting kunnen orienteeren. Beginnen wij met de 6 eerste verticale kolommen van deze tabel nader te bezien, waarbij de eenzijdige nabelichting van 22 tot 1000 M. K. S. bedraagt, dan merken wij op dat na een voorbelichting van 100 sec. reeds met 60 M. K. S. nabelicht moet worden om een kromming tot stand te brengen, terwijl na 10 sec. voorbelichting nog 22 M. K. S. hiertoe in staat waren. Na een nog langer durende voorbelichting hoeft niet veel meer energie toegediend te worden, 120 M. K. S. geeft steeds een duidelijke positieve kromming. Wij mogen dus besluiten tot een afname van de gevoeligheid door de voorbelichting.

Een tweede verschijnsel nemen wij waar, wanneer met grootere hoeveelheden energie is nabelicht (de 3 laatste kolommen van tabel I). Zooals ik reeds vroeger [1]) heb meegedeeld, komen bij deze groote energiehoeveelheden (meer dan 4000 M. K. S.) negatieve krommin-

[1]) Zittingsverslag K A v. Wet. Amsterdam Sept. 1913.

Verklaring der teekens.

\+ alle planten duidelijk positief gekromd.
\++ alle planten sterk positief gekromd.
0 alle planten niet gekromd.
— alle planten duidelijk negatief gekromd.
\+ ? enkele planten zwak positief gekromd.
— ? enkele planten zwak negatief gekromd.

Twee verschillende teekens in één vakje b.v. ± beteekent dat de reactie na 1 uur volgens het eerste teeken is, na 2 uur volgens het tweede.

Niet voorbelicht.

Niet voorbelicht	Energie van de eenzijdige belichting in M. K. S.								
	22	44	60	120	500	1000	4500	13.500	27.000
	+	++	++	++	++	++	±	—	—

TABEL I.

Intensiteit van de *alzijdige voorbelichting* **5.5 M.K.**

Duur van de alzijdige voorbelichting	Energie van de eenzijdige nabelichting in M. K. S.								
	4 × 5.5	8 × 5.5	5 × 12	10 × 12	5 × 100	10 × 100	10 × 450	30 × 450	60 × 450
	22	44	60	120	500	1000	4500	13.500	27.000
10 sec.	+	++	++	++	++	++	±	—	—
100 sec.		0	+?	+	++	++	±	—	—
3 min.			+?	+	++	++	±	—	—
5 min.		0	0	+	++	++	+	—?	—?
20 min.				+	++	++	+	+ 0	+? 0
1 uur			0	+	++	++	++	+	0

TABEL II

Intensiteit van de *alzijdige voorbelichting.* **12.1 M. K.**

Duur van de alzijdige voorbelichting.	Energie van de eenzijdige nabelichting in M. K. S.								
	22	44	60	120	500	1000	4500	13.500	27.000
10 sec.	+	+	++	++	++	++	±	±?	—
36 sec.	0	+?	+	+	++	++	—	±?	—
100 sec.	0	0	0	+?	++	++	±?	—	∸
3 min.			0	?	+?	±??	±?	—?	—?
5 min.			0	0	0	+	±?	±?	—?
20 min.				0	+	++	++	++	++
1 uur.				+?	++	++	++	++	++

TABEL III.

Intensiteit van de *alzijdige voorbelichting*. **25 M. K.**

Duur van de alzijdige voor-belichting.	Energie van de eenzijdige nabelichting in M. K. S.								
	22	44	60	120	500	1000	4500	13.500	27.000
10 sec.	0	+?		+	+	+	±	—	—
36 sec.				0	+?	+?	—	—	—
100 sec.				0	?	?	—?	—?	—
3 min.				0	0	0	—?	—	—
5 min.					0	0	+?	+	+
20 min.					+	++	++	++	++
1 uur.				0	+	++	++	++	++

TABEL IV.

Intensiteit van de *alzijdige voorbelichting*. **100 M. K.**

Duur van de alzijdige voor-belichting.	Energie van de eenzijdige nabelichting in M. K. S.								
	22	44	60	120	500	1000	4500	13.500	27.000
10 sec.	0	0	0	+?	+	++	—	—	—
36 sec.			0	0	0	0	—	—	—
100 sec.			0	0	0	0	—?	-?	—?
5 min.				0	0	0	0	+?	++
20 min.						0	+	+	++
1 uur.						+	++	++	++

gen tot stand. Ook nog na korten duur van voorbelichting zien wij bij deze groote energiehoeveelheden negatieve krommingen optreden, maar nu doet zich het verschijnsel voor, dat na voorbelichtingen, die 5 minuten of langer geduurd hebben, deze negatieve krommingen flauwer worden, en het zelfs na een voorbelichting van 20 minuten niet meer mogelijk is ze te verkrijgen. Er treden nu positieve krommingen op, die bij 27000 M. K. S. uiterst zwak, bij 13500 en 4500

M. K. S. duidelijker zichtbaar zijn. Na 1 uur voorbelichting is bij 4500 M. K. S. de positieve kromming zelfs zeer sterk.

Dit tweede verschijnsel, dat ik zooals dat aan het einde van deze mededeeling nader besproken zal worden als het typische „stemmingsverschijnsel" wensch te beschouwen, is dus te formuleeren, als het feit, dat het na een zekeren duur van voorbelichting niet meer mogelijk is om bij een bepaalde sterkte van eenzijdige nabelichting negatieve krommingen te verkrijgen.

Vergelijken wij hiermee de overige tabellen dan blijkt ook bij deze intensiteiten van voorbelichting de gevoeligheid voor positieve reactie in den eersten tijd af te nemen. Terwijl het bij 12,1 M. K. (tabel II) voortdurend mogelijk blijft een positief effect te verkrijgen, is dit bij de sterkere intensiteiten niet het geval. Bij intensiteiten van 25 M. K. en 100 M. K. (tabel III en IV) is het na een voorbelichting van 100 sec. niet meer mogelijk een positieve kromming tot stand te brengen.

Evenals in tabel I met den duur der voorbelichting de mogelijkheid om negatieve krommingen te verkrijgen verloren gaat, zien wij ook bij de intensiteiten van tabel II, III en IV na een eenigen tijd durende voorbelichting bij de sterkste eenzijdige nabelichtingen geen negatieve krommingen optreden. Treden bij de zwakke intensiteit van 5,5 M. K. pas na een voorbelichting van 20 minuten positieve krommingen bij deze energiehoeveelheden op, hier zien wij sterke positieve krommingen reeds na 5 minuten voorbelichting verschijnen. Tabel II en III bieden in zoo ver nog iets nieuws, dat met toeneming van den duur der voorbelichting een geringere hoeveelheid energie weer een positieve reactie gaat geven: d. w. z. de planten als het ware weer gevoeliger worden. De 4 tabellen vormen een geleidelijken overgang en vertoonen een overeenstemmend beeld. Uit alle tabellen blijkt het naast elkaar bestaan van minstens twee verschillende processen.

In de eerste plaats is er na een voorbelichting een grootere hoeveelheid energie noodig om een positieve reactie te geven. In de tweede plaats gaat steeds na eenigen tijd van voorbelichten het vermogen om negatieve krommingen tot stand te brengen min of meer verloren; er treden na langer durende voorbelichtingen slechts positieve krommingen op. Dit tweede proces, het „stemmingsproces", herinnert aan de verschijnselen, die bekend zijn bij een éénzijdige belichting van langeren duur. Ook hier gaat de mogelijkheid om negatieve krommingen te verkrijgen verloren en treden bij langdurende belichtingen slechts positieve krommingen op. Beschouwen wij dus eerst eenzijdige belichtingen van langen duur.

§ 4. *Eenzijdige belichtingen van langen duur.*

Ter oriëntatie geef ik hier een tabel voor intensiteiten van 1,4 tot ongeveer 20000 M. K.

TABEL V.

Eenzijdige belichting.

Intensiteit in M. K.	1,4	5,5	12	100	450	1800	4600	20000
Negatieve kromming begint bij	Steeds positief	± 4000 M. K. S.					grens niet bepaald bij ± 10.000 M. K. S. neg.	
2e Positieve kromming begint bij		9900	18000	90000	135000	72000	± 18000	± 20000
Prikkelduur voor 2e pos. kromming		30min.	25min.	15 min.	5 min.	40 sec.	4 sec.	1 sec.

Eenzijdige belichting volgens CLARK.

	1,25	5	16	100	400	2500
Neg. kromming begint bij	500—900	± 900	± 2000—2500			
2e pos. kr. begint bij	2300	7500	18000	34000	480000	4500000

Bij 1,4 M. K. treden alleen positieve krommingen op, maar bij elke sterkere intensiteit is een grooter of kleiner energiegebied, dat negatieve krommingen geeft. Al is de nauwkeurigheid, waarmee de lichtsterkte bepaald is bij de sterkste intensiteiten niet zoo groot, toch mag wel gezegd worden, dat bij alle intensiteiten van 5,5 M.K. af een gebied bestaat, waarbij negatieve krommingen optreden. Bij 5,5 M.K. is dit gebied heel klein, de krommingen die hier verschijnen zijn heel zwak en steeds voorafgegaan door een positieve. Dit gebied neemt bij grootere intensiteiten eerst in omvang toe om daarna weer kleiner te worden, maar ook bij de sterkste intensiteit, die ik heb onderzocht, 20000 M.K., was het mogelijk na prikkeling gedurende ± een halve seconde een negatieve kromming te verkrijgen. Vergelijken wij hiermee echter de door CLARK gepubliceerde waarden voor het optreden van een negatieve kromming, dan is er een zeer in het oog

vallend onderscheid. Voor de eerste positieve reactie geldt ook volgens CLARK de energiewet, maar niet voor de negatieve. Het groote verschil met zijne resultaten berust op de verschijnselen bij zwakke intensiteiten. Voor de sterkere vindt ook CLARK een optreden van de negatieve reactie bij constante hoeveelheid energie, maar bij zwakkere zou reeds bij veel geringere hoeveelheid een negatieve kromming optreden. De oorzaak van deze afwijkingen ligt, zooals ik door contrôleproeven heb kunnen aantoonen, in de wijze waarop CLARK heeft gewerkt. Een plant, die een positief phototropische kromming uitvoert, komt in een positie, waarin haar top door de zwaartekracht wordt geprikkeld. Wanneer de hierdoor ontstane reactie sterker geworden is dan de phototropische, komt een oprichting tot stand, die zeer veel gelijkt op een negatief phototropische kromming, die na een voorafgegane positieve optreedt. CLARK ziet bij energiehoeveelheden van 500 tot 2000 M. K. S. deze geotropische oprichting voor negatief phototropische krommingen aan [1]). Wanneer hij zijn planten na de belichting op een klinostaat om horizontale as had laten draaien, zou hij geen spoor van een negatieve kromming hebben gezien. Ik wil hier dan ook nadrukkelijk meedeelen, dat bij al mijn proeven steeds controlewaarnemingen op de klinostaat zijn genomen; hierdoor is het alleen mogelijk zekerheid te hebben over het optreden van een negatief phototropische kromming. Wij staan nu voor het feit, dat bij zwakke intensiteiten geen negatieve krommingen zijn waargenomen, terwijl bij sterkere intensiteiten, zooals trouwens ook CLARK aangeeft, na prikkeling met een bepaalde hoeveelheid energie de planten zich negatief krommen. De waarnemingen van CLARK waren geheel in strijd met de energiewet. Het is nu de vraag of ook de feiten, zooals ze hier beschreven zijn, ons noodzaken de energiewet alleen tot kleinere hoeveelheden energie te beperken. Het komt mij voor, dat wij uit de gegevens, die wij hier voor de negatieve kromming verkregen hebben, niet de gevolgtrekking mogen maken, dat de energiewet bij zwakkere intensiteiten en langen prikkelduur niet meer geldt. Er zijn zooveel feiten, die voor een algemeene geldigheid van de energiewet spreken, dat het voorzichtiger is aan te nemen, dat het tot stand komen van de negatieve kromming *niet alleen* van een bepaalde hoeveelheid energie afhangt. Het is noodig, dat deze hoeveelheid energie binnen bepaalden tijd wordt toegediend, daar anders door nog nader te bespreken processen het effect zoozeer verminderd wordt, dat de excitatie, die voor de negatieve kromming vereischte is, niet meer bereikt wordt.

[1]) Prof. JOST was zoo vriendelijk per brief mee te deelen, dat CLARK nooit zijn planten om horizontale as op een klinostaa heeft laten draaien.

In plaats van de negatieve kromming treedt bij alle onderzochte intensiteiten weer een positieve kromming op, wanneer de belichting langer wordt voortgezet. Ook voor deze tweede positieve kromming zijn de afwijkingen van de getallen van CLARK en mij zeer in het oog vallend. Uit mijn getallen (evenals trouwens uit die van CLARK) blijkt overtuigend, dat het optreden van de tweede positieve kromming niet van een bepaalde hoeveelheid energie afhangt.

Nemen wij het bekende feit in aanmerking, dat het niet eens noodig is deze heele hoeveelheid energie eenzijdig toe te voeren, maar dat deze zooals PRINGSHEIM heeft aangetoond door een belichting van den tegengestelden kant gedeeltelijk kan worden vervangen, dan dringt zich de vooronderstelling aan ons op, dat deze tweede positieve kromming tot stand komt door een proces, dat niet afhankelijk is van de richting, waarin de belichting heeft plaats gehad. *Dit proces heeft* een *dalen van de excitatie* tengevolge. In dezen gedachtengang is er dus *geen essentieel verschil tusschen* 1*ste* *en* 2*de* *positieve kromming*. Beschouwen wij nu nog eens tabel V dan kunnen wij uit deze getallen toch nog iets opmaken. Wij zien, dat de prikkelduur, d.i. de tijd gedurende welken belicht moet worden om de tweede positieve kromming te zien optreden, bij grootere intensiteiten voortdurend afneemt, d. w. z. dat *de sterkte van het proces, waardoor de excitatie vermindert, grooter* is naarmate de *hoeveelheid energie per tijdseenheid* toegevoerd *toeneemt*. Wij zien dus bij de eenzijdige belichting hetzelfde proces, dat wij als *stemmingsproces* bij de alzijdige voorbelichting hebben bestudeerd. Ook daar werd de werking van dit proces na een zekeren tijd van voorbelichten zichtbaar, doordat de mogelijkheid om negatieve krommingen tot stand te brengen verloren ging en er alleen positieve krommingen optraden.

§ 5. *Het uitklinken.*

De alzijdige voorbelichting maakt het mogelijk een verschijnsel nader te bestudeeren, dat gewoonlijk het uitklinken van een excitatie wordt genoemd. Door een plant gedurende korter of langer tijd alzijdig te prikkelen, verkrijgen wij een bepaalde ongevoeligheid. Het is dan mogelijk na te gaan hoe deze ongevoeligheid langzamerhand weer verdwijnt; hiertoe moet men de planten gedurende korter of langer tijd in 't donker laten en de op die oogenblikken nog bestaande geringere gevoeligheid bepalen, door de grootte van de reactie op een bepaalden prikkel vast te stellen. In tabel VI en VII zijn de waarden vereenigd, die betrekking hebben op voorbelichtin-

gen met een intensiteit van 25 M.K. gedurende 100 sec. en 20 min. (zie ook tabel III).

TABEL VI.

Uitklinken van een *alzijdige voorbelichting.*

Tijd tusschen voor- en nabelichting.	Energie van de eenzijdige nabelichting in M. K. S.								
	22	44	125	250	500	1000	4500	13.500	27.000
direct				0	0	0	—?	—	—
1 min.					+?	+? 0	—	—	—
5 min.			+	+	++	++	++	±?	—
20 min.		+	++	++	++	++	++	+zwak 0	—?
1 uur	+	++	++	++	++	++	+	0	—?
niet voorbelicht	+	++	++	++	++	++	±	—	—

Gedurende 100 sec. alzijdig voorbelicht met een intensiteit van 25 M. K.

TABEL VII.

Uitklinken van een *alzijdige voorbelichting.*

Tijd tusschen voor- en nabelichting.	Energie van de eenzijdige nabelichting in M. K. S.								
	22	44	125	250	500	1000	4500	13.500	27.000
direct				0	+	++	++	++	++
1 min.				+?	+	++	++	++	++
5 min.			+?	+	++	++	++	++	+
20 min.		+?	++	++	++	++	++	+	±?
1 uur	+?	+	++	++	++	++	++ +	±? 0	—?
niet voorbelicht	+	++	++	++	++	++	±	—	—

Gedurende 20 minuten alzijdig voorbelicht met een intensiteit van 25 M. K.

Beschouwen wij tabel VI, dan blijkt de mogelijkheid om positieve krommingen te verkrijgen teruggekeerd te zijn, wanneer slechts 1 minuut verloopen is tusschen het eind van de alzijdige belichting en het begin van de nabelichting. Na 1 uur is vrijwel de oorspronkelijke gevoeligheid voor de positieve reactie weer hersteld. Merk-

waardig is echter dat bij 4500 M.K.S. na 5 minuten wachten tusschen voor- en nabelichting geen negatieve kromming meer optreedt, maar wel een sterke positieve. Wij zien dat ook hier door de alzijdige belichting van 100 sec. het „stemmingsproces" in gang gezet is, dat nu *in het donker* verder gegaan is en tengevolge heeft dat deze groote hoeveelheid energie geen negatieve maar een positieve kromming geeft. Doch ook de sterkte van dit proces neemt op den duur af, zoodat de negatieve reactie na 60 minuten al weer duidelijker zichtbaar begint te worden.

In tabel VII zien wij zoowel de gevoeligheid voor de positieve kromming als de mogelijkheid van een negatieve reactie terugkeeren. Hier is echter na 1 uur noch de oorspronkelijke gevoeligheid voor de positieve kromming, noch die voor de negatieve geheel hersteld.

§ 6. *Alzijdige nabelichting.*

Het voetspoor van Pringsheim volgend, heb ik naast de alzijdige voorbelichting den invloed van een alzijdige nabelichting onderzocht. Het eenvoudigst denkbare geval van twee belichtingen na elkaar is wel een kortdurende belichting van één kant gevolgd door een even sterke van de tegenovergestelde zijde. Het resultaat is dan dat de plant recht blijft. Laat men nu zekeren tijd tusschen die twee belichtingen verloopen, dan treden reeds wanneer de tweede belichting slechts 2 minuten na de eerste plaats heeft, de krommingen ieder afzonderlijk op, zoodat eerst een kromming in den zin van de eerste, daarna een in den zin van de tweede belichting zichtbaar wordt.

TABEL VIII

105 MKS. (7×15) direct hierna tegengestelde kant 105 MKS (7×15).	Geen kromming
1 min. „	Geen kromming.
2 min. „	eerst top 1e dan top 2e
4 min. „	eerst 1e dan zwak 2e
8 min. „	eerst 1e dan sterk 2e

Clark heeft ook aan de tweezijdige belichting zijn aandacht gewijd en daar zijn resultaten afwijkend waren van de mijne heb ik speciaal ter vergelijking met zijn figuur 7 een reeks waarnemingen gedaan en hier in tabel IX vereenigd. Deze heeft betrekking op een op elkaar volgende belichting van twee zijden met een intensiteit van 16 M.K. Na de eerste belichting werden de planten 180° omgedraaid en de tegengestelde kant belicht. Het blijkt, dat wanneer er maar een zekere tijd verloopen is tusschen het begin van de twee prikkels ieder afzonderlijk tot uiting komt. Wordt b.v. eerst 60 sec. van den

TABEL IX.

Op elkaar volgende belichting van twee kanten.

Tijdsduur van de eerste belichting.	Tijdsduur van de tweede belichting					
	10 sec.	30 sec.	60 sec.	90 sec.	180 sec.	600 sec.
30 sec.	+	0	—	—	—	—
60 sec.	+	+	±	±?	—	—
90 sec.	+	+	±	±?	—	—
180 sec.	+	±?	±	±	±	±
300 sec.	±	±	±	±	±	±
600 sec.	±	±	±	±	±	± +?

Intensiteit bij beide belichtingen 16 M.K.
\+ beteekent kromming in den zin der eerste belichting.
— beteekent kromming in den zin der tweede belichting.

eenen kant en terstond daarna een even langen tijd van den tegenovergestelden kant belicht, dan treden, al zijn de energiehoeveelheden ook volkomen gelijk, de krommingen *gescheiden na elkaar* op. Clark vermeldt het eerst optreden van de kromming in den zin der eerste belichting in het geheel niet, en dit ontneemt juist het wonderlijke aan het verschijnsel.

TABEL X.

Eenzijdige belichting gevolgd door een alzijdige nabelichting.

Tijdsduur van de éénzijdige voorbelichting	Duur van de alzijdige nabelichting.			
	35 sec.	100 sec.	300 sec.	600 sec.
30 sec.	++	±	—	— 0
60 sec.	++	±?	±??	—
180 sec.	+	++ top. —	±	—
300 sec.	±	±?	±?	—

Intensiteit van voor- en nabelichting 12 M.K.
\+ beteekent kromming in den zin der eerste (eenzijdige) belichting.
— beteekent kromming naar den tegengestelden kant van de eerste belichting

Beschouwen wij ten slotte tabel X voor een *alzijdige* nabelichting. Hoewel deze met iets zwakkere intensiteit is uitgevoerd,

kan men haar toch zeer goed met CLARK's fig. 4 vergelijken. Ook hier vermeldt CLARK niet het eerst optreden van een positieve kromming en geeft hij alleen de negatieve waarden op. Was de nabelichting hier niet alzijdig geweest, dan zou dit ons niets nieuws gebracht hebben, nu echter alle zijden met een gelijke hoeveelheid energie zijn nabelicht, is het verschijnsel iets gecompliceerder. Wij moeten tot de zeer aannemelijke gevolgtrekking komen, dat de nabelichting niet aan alle zijden hetzelfde effect heeft, een ander aan de zijde, die reeds eenzijdig was voorbelicht. Dit heeft ten gevolge, dat de krommingen gescheiden tot uiting komen, eerst in den zin van de eerste belichting, daarna in den tegengestelden. Er bestaat niet de minste aanleiding toe om een kromming in tegengestelde richting van de eerste belichting *negatief* te noemen.

§ 7. *Samenvatting.*

Ten slotte wil ik nog even in het kort enkele resultaten van dit onderzoek in hun onderling verband beschouwen.

Uit de waarnemingen met *tweezijdige belichting* (tabel VIII) blijkt, dat, wanneer wij aan een plant twee prikkels toedienen door eerst de eene zijde en daarna den tegenovergestelden kant te belichten, iedere prikkel een zichtbare kromming in zijn richting ten gevolge heeft, wanneer er maar een zekere tijd tusschen de twee belichtingen verloopen is. Wij zien ze sterk tot uiting komen, wanneer de tijd tusschen de twee inductie's lang is, zwakker naarmate die tijd korter is, totdat, wanneer die tusschenpoos heel kort is, ze zich nog slechts in zeer flauwe topneigingen uiten. Dit wijst er op, dat ook wanneer de twee zijden gelijktijdig belicht worden, beide prikkels een krommingsneiging ten gevolge zullen hebben; deze worden nu echter niet zichtbaar, omdat de even sterke krommingsneigingen, die tegelijkertijd optreden, elkaar opheffen.

In volkomen overeenstemming hiermee zijn de verschijnselen der *alzijdige* nabelichting. Hier komt onder bepaalde omstandigheden ook een kromming naar den niet eenzijdig voorbelichten kant tot stand. Een *alzijdige belichting* moet dus worden opgevat als een *summatie van eenzijdige.*

Een serie hier niet meegedeelde experimenten heeft mij geleerd, dat wanneer een plant *gelijktijdig* van twee tegenover gestelde kanten met dezelfde sterkte wordt belicht en daarna de belichting van één kant wordt voortgezet, volkomen analoge verschijnselen worden verkregen als wanneer de voorbelichting niet tweezijdig maar alzijdig geweest was. Het is niet te verwonderen,

dat bij een *tweezijdige* belichting het surplus, dat aan een der zijden moet worden gegeven om een kromming naar dezen kant te verkrijgen, grooter moet zijn, naarmate de krommingsneiging van den anderen kant sterker is. Dit is hetzelfde verschijnsel dat wij na een *alzijdige* voorbelichting hebben geconstateerd. De hoeveelheid energie die eenzijdig moest worden toegediend om een positieve kromming te krijgen, moest grooter zijn naarmate de voorbelichting sterker was.

Er is geen reden deze zoogenaamde geringere gevoeligheid van een voorbelichte plant, die er alleen op berust, dat een krommingsneiging overwonnen moet worden, als stemmingsverschijnsel te beschouwen. Veeleer moet deze naam verbonden worden aan het proces, dat wij hier steeds stemmingsproces hebben genoemd. Wij hebben zijn werking zoowel met den duur van een eenzijdige als van een alzijdige belichting kunnen constateeren.

De tweezijdige belichting kan ons ook over de uitklinkprocessen (§ 5) eenig licht geven. Wij zagen dat, naarmate de tijd, die tusschen twee tegengestelde belichtingen verloopt, grooter is, de krommingen beter tot uiting komen. Dit geeft ons een anderen kijk op de uitklinkprocessen, die de alzijdige voorbelichting ons in staat stelde te bestudeeren.

Hier neemt met den tijd, die tusschen de eerste prikkeling (alzijdige voorbelichting) en de tweede (eenzijdige nabelichting) verloopt, het vermogen van de laatste om zichtbaar te worden toe. Dit uit zich in het verschijnsel, dat hoe langer de tusschenpoos geduurd heeft, een des te kleinere hoeveelheid energie een zichtbare kromming kan geven. Wij moeten dus aannemen dat het langzamerhand hersteld worden van de oorspronkelijke gevoeligheid (uitklinken van een excitatie), het gevolg is van het feit, dat een krommingsneiging sterker tot uiting kan komen, wanneer er langere tijd na de laatste prikkeling verloopen is.

Utrecht, Botanisch laboratorium.

Scheikunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt namens de Heeren A. SMITS en C. A. LOBRY DE BRUYN een mededeeling aan: „*Het optreden van een boven kritisch mengpunt bij de koëxistentie van twee mengkristalphasen*".

(Mede aangeboden door den Heer HOLLEMAN).

1. Bij het onderzoek van het stelsel KCl—NaCl hebben KURNAKOW en ZEMCZUZNYI [1]) gevonden, dat zich hier, zooals Fig. 1 laat zien, een kontinue smeltlijn met een temperatuurminimum bij ± 664°

[1]) Z. f. anorg. Chem. **52**, 186, (1907).

voordoet en dat na de stolling in verschillende mengsels nog een transformatie optreedt.

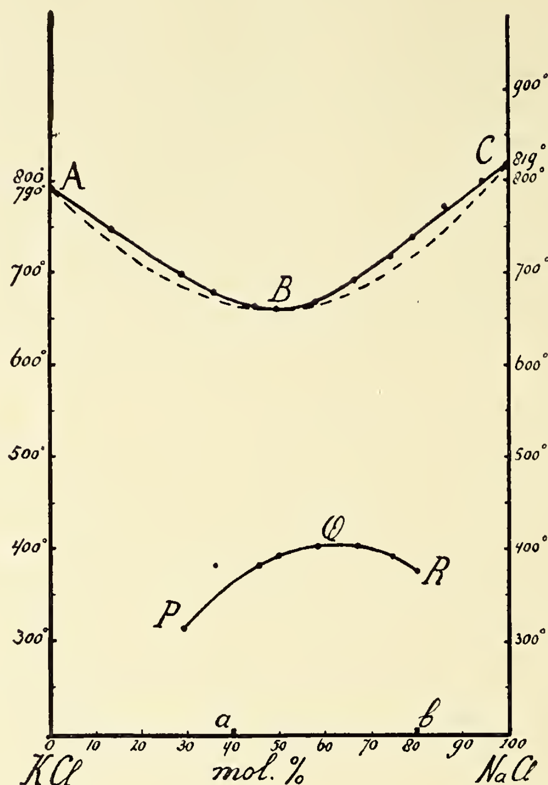


Fig. 1.

Het bestaan van deze transformaties, (dat ons hier voornamelijk interesseert) is op tweeërlei wijze gebleken. In de eerste plaats uit de afkoelingskrommen en in de tweede plaats uit het feit, dat, zooals het eerst door OSTWALD[1]) en BEKETOFF[2]) werd gevonden en later door KURNAKOW en ZEMCZUZNYI werd bevestigd, de oplossingswarmte van een mengsel, dat van een temperatuur boven 407° *plotseling* tot 0° is afgekoeld, aanmerkelijk verschilt van die van een mengsel, dat men *langzaam* heeft laten afkoelen. Na plotselinge afkoeling bleek de oploswarmte n.l. véél kleiner negatief te zijn, hetgeen wijst op een exotherm proces, dat bij de snelle afkoeling achterwege is gebleven. Na langdurige verhitting op 85°—150° steeg de negative waarde der oploswarmte, en na eenige dagen had zij het bedrag van het mechanische mengsel verkregen.

Op grond van deze verschijnselen concludeeren K. en Z. nu, dat

1) Journ. prakt. chem. **25**, 8 (1882).

2) Z. f. anorg. chem. **40**, 855 (1904).

de isomorfe mengsels bij 300°—407° worden ontleed, waarbij vaste oplossingen ontstaan, die reeds bij 100°—150° bijna uitsluitend uit de komponenten bestaan.

Deze conclusie wordt ook optisch bevestigd, daar, zooals OSTWALD reeds opmerkte, de plotseling afgekoelde massa den indruk geeft van witte emaille, terwijl de zouten afzonderlijk genomen, bij afkoeling van de smelt een volkomen doorzichtige vaste stof opleveren. Bij langzame afkoeling is nu duidelijk waar te nemen, dat de emailleachtige stof zich in een doorzichtige massa verandert.

Hoewel in deze experimenteele gegevens duidelijk aanwijzigen te vinden zijn voor de vermoedelijke verklaring der waargenomen verschijnselen en deze verklaring gemakkelijk is te toetsen hebben KURNAKOW en ZEMCZURNYI dit blijkbaar niet ingezien, want zij besluiten „Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob die Zersetsung der festen Lösungen von Erscheinungen des Polymorphismus oder von anderen Ursachen abhängt." Daar deze „weitere Untersuchungen" intusschen niet door K. en Z. ondernomen schijnen te zijn en het hier een uiterst belangrijke kwestie geldt, die op eenvoudige wijze is te beantwoorden, werd tot het hiervolgend onderzoek overgegaan.

2 De proeven van OSTWALD en die van KURNAKOW en ZEMCZUZNYI omtrent de oploswarmte wijzen er op, dat de stabiele evenwichtstoestand bij de gewone temperatuur hoogstwaarschijnlijk een evenwicht van twee mengkristalphasen is, waarvan de eene practisch uit KCl en de andere uit $NaCl$ bestaat.

Wanneer dit zoo is, dan hebben wij hier met het interessante geval te doen, dat deze koëxisteerende mengkristalphasen bij hoogere temperatuur elkaar al meer en meer in samenstelling naderen, om bij 407° volkomen identiek te worden, of m.a.w. een bovenkritisch mengpunt te vertoonen.

Daar de top van de lijn PQR in Fig. 1 bij ongeveer 66.6 mol. % NaCl ligt zou men echter ook nog aan de mogelijkheid kunnen denken van het optreden van een verbinding. Er dient hierbij echter opgemerkt te worden, dat geen enkel feit voor deze onderstelling pleit, doch dat integendeel de waargenomen verschijnselen deze onderstelling in hooge mate onwaarschijnlijk maken. Niettegenstaande dit, is het hier toch van eenig belang ook dit geval te beschouwen, waarbij de kromme PQR dan zou aangeven hoe de temperatuur van de transformatie, homogene mengkristallen → mengkristalphase + verbinding, met de samenstelling verandert.

Om nu volkomen zekerheid omtrent de beteekenis van het verschijnsel te verkrijgen, werd het ternaire stelsel H_2O—NaCl—KCl

bij 25° en atmosferischen druk bestudeerd, voor zoover dit met het oog op de te beantwoorden vraag noodzakelijk was.

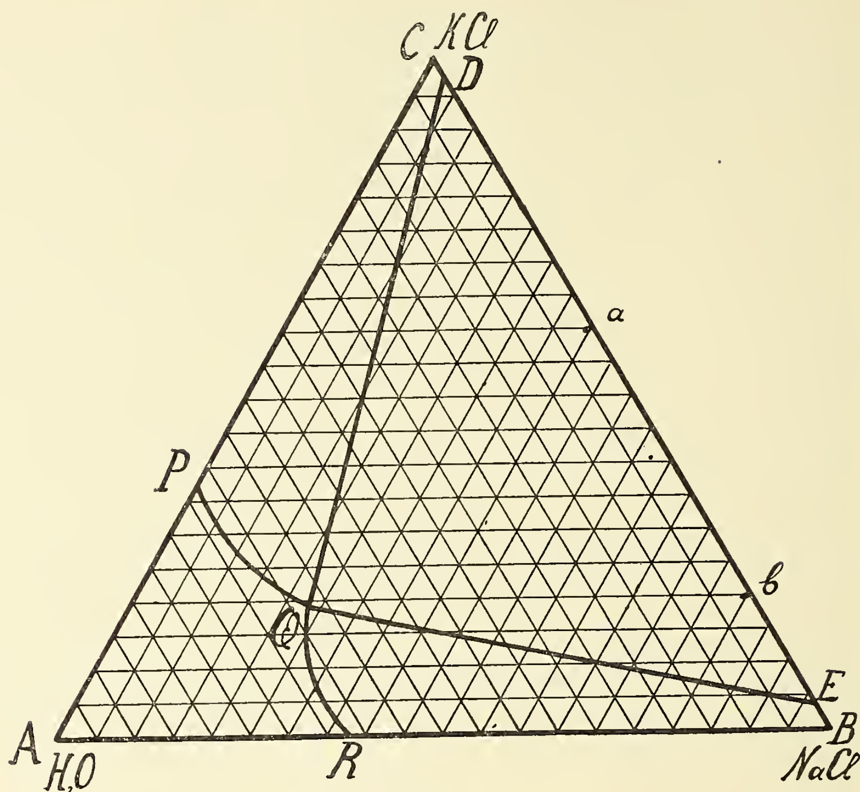


Fig. 2.

Treedt er geen verbinding op, en zijn D en E in Fig. 2 de bij 25° koëxisteerende mengkristalphasen, dan zullen wij te maken hebben met twee oplosbaarheids-isothermen PQ en QR, zoodat Q de oplossing is die koëxisteert met de twee vaste phasen D en E. Gaan wij nu uit van *twee* samenstellingen a en b, links en rechts van den top Q, (zie Fig. 1), dan is het duidelijk, dat deze beide mengsels, die bij temperaturen boven 407° *homogeen* zijn, bij de temperatuur van 25° zullen bestaan uit het tweephasen-komplex $D + E$, doch in verschillende verhouding.

Wanneer wij dus deze mengsels bij 25° schudden met een zoodanige hoeveelheid water, dat beide vaste phasen naast elkaar blijven bestaan, dan zal in *beide* gevallen de koëxisteerende oplossing gelegen zijn in Q of m. a. w. de koëxisteerende oplossing zal, onafhankelijk van de mengverhouding der vaste phasen, steeds dezelfde samenstelling bezitten.

Hadden wij daarentegen met het optreden van een verbinding *V* (ze Fig. 3) te doen, dan zouden wij op dezelfde wijze werkende,

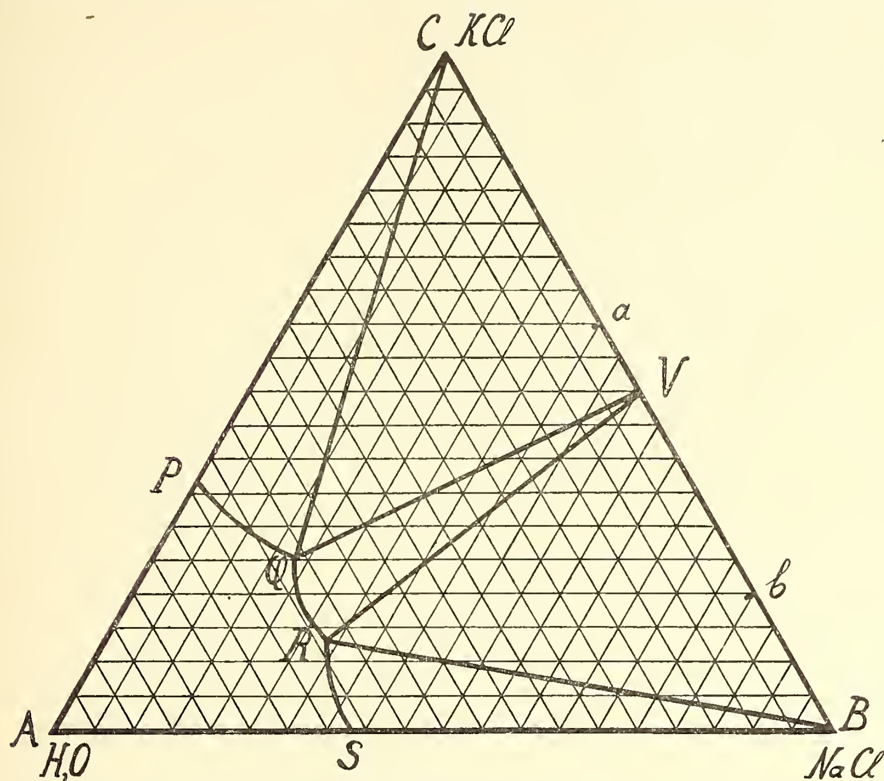


Fig. 3.

uitgaande van het mengsel *a*, de koëxistentie krijgen van vast KCl + vaste verbinding *V* + oplossing *Q*. Uitgaande van *b* daarentegen zouden wij dan krijgen vaste verbinding *V* + vast NaCl + oplossing *R*. In dit geval zou dus bij de twee proeven de koëxisteerende oplossing *niet* dezelfde zijn.

3. In de hier genoemde omstandigheden ligt dus een uiterst eenvoudige methode opgesloten om het hangende vraagstuk op te lossen.

Twee mengsels *a* en *b* der vooraf gezuiverde stoffen werden in een platinakroes gesmolten en daarop gebracht in een vat van Jenaglas, dat in een nitraatbad van ± 360° was geplaatst. Het nitraatbad liet men daarna zéér langzaam afkoelen, waarbij het temperatuurtraject 370°—340° in ongeveer 3 uur werd doorloopen; de verdere afkoeling verliep sneller. De verkregen vaste stof werd fijngewreven en daarop bij 25° in een thermostaat gedurende 2 uur met weinig water geschud, waarna op de gebruikelijke wijze *tweemaal* een zekere hoeveelheid verzadigde oplossing werd afgepipetteerd.

Van elke zoo verkregen hoeveelheid werd bepaald:

1e het totaal gewicht.

2e het gewicht van de som NaCl + KCl (door voorzichtige indamping, gevolgd door een verhitting tot de smelttemperatuur).

3e het gewicht van KCl (volgens de methode SCHLOSING-WENSE).

Tegelijkertijd werd ter vergelijking bij dezelfde temperatuur de oplosbaarheid bepaald van dezelfde mengsels *a* en *b*, doch niet van te voren verhit.

De twee mengsels *a* en *b* hadden de volgende samenstelling:

a { 4,476 gr. KCl, 2,340 gr. NaCl } of { 60 mol. °/₀ KCl, 40 mol. °/₀ NaCl }

b { 1,492 gr. KCl, 4,680 gr. NaCl } of { 20 mol. °/₀ KCl, 80 mol. °/₀ NaCl. }

Het resultaat van het onderzoek is in de volgende tabel, waarin alle hoeveelheden op 100 gr. van het mengsel zijn berekend, weergegeven.

	Mengsel *a* 60°/₀ KCl 40°/₀ NaCl		Mengsel *b* 20°/₀ KCl 80°/₀ NaCl	
1	Gesmolten en langzaam afgekoeld 2	Bij kamer-temp. mech. gemengd 3	Gesmolten en langzaam afgekoeld 4	Bij kamer-temp. mech. gemengd. 5
KCl + NaCl (in gr. op 100 gr. oplossing)	31.59 31.63	31.61 31.57	31.63 31.61	31.56 31.57
Gew. KCl	11.01 11.00	11.00 10.98	11.04 11.00	11.01 10.97
Gew. NaCl	20.58 20.63	20.61 20.59	20.59 20.61	20.55 20.60
Gew. H_2O	68.41 68.37	68.39 68.43	68.37 68.39	68.44 68.43

Gew. *NaCl* is berekend uit het verschil in gewicht tusschen *KCl* + *NaCl* en *KCl*, terwijl het gew. *water* is berekend uit het totaal gewicht der oplossing, verminderd met het gew. NaCl + KCl.

Uit de mooie overeenstemming tusschen de getallen in de kolommen 2, 3, 4 en 5 zien wij ten duidelijkste, dat bij het onderzochte driephasen-evenwicht in beide gevallen de koëxisteerende vloeistof dezelfde samenstelling heeft, waaruit volgt, dat wij hier inderdaad met het verschijnsel van ontmenging in den vasten toestand te doen hebben, die, zooals de T,X-figuur aangeeft, bij hoogere temperatuur over een steeds kleiner koncentratiegebied optreedt om ten slotte in een *boven kritisch mengpunt* te eindigen.

Naar lagere temperatuur neemt de ontmenging steeds toe, zoodat, volgens de onderzoekingen van KRICKMEYER [1]), bij 25° in elk van de koëxisteerende vaste phasen slechts één van de twee zouten kon worden aangetoond.

Wat de werkelijke ligging der isothermen bij de temperatuur van 25° betreft, deze is in Fig. 4 aangegeven. Het punt Q is volgens dit onderzoek gelegen bij

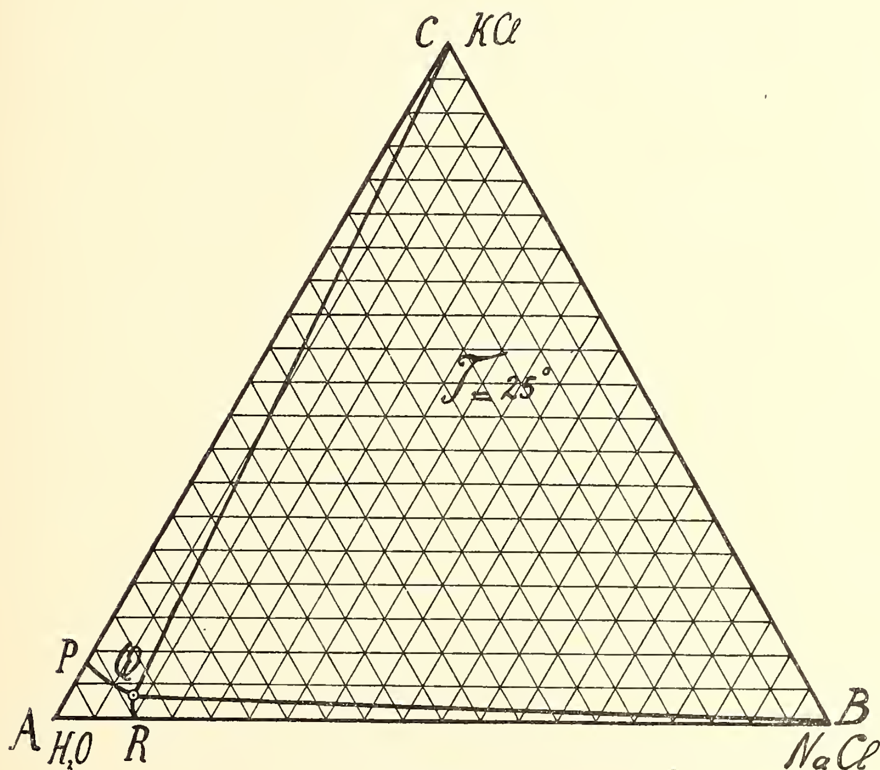


Fig. 4.

[1]) Z. f. phys. Chem. **21**, 53, (1896).

8,20	mol. %		NaCl
3,43	„	„	KCl
88,37	„	„	H_2O

terwijl VAN 'T HOFF en MEIJERHOFFER [1]) vonden

7,9	mol. %		NaCl
3,5	„	„	KCl
88,6	„	„	H_2O.

De ligging van de punten P en R is niet opnieuw bepaald, maar aan de literatuur ontleend [2]).

P de oplosbaarheid van KCl bij 25° aangevend, ligt bij 7,96 mol % KCl
en 92,04 „ „ H_2O

R de oplosbaarheid van NaCl bij 25° aangevend, ligt bij 9,96 „ „ NaCl
en 90,04 „ „ H_2O.

4. Het merkwaardige is nu, dat deze oplosbaarheids-isothermen PQ en RQ door middel van een kam met een gedeeltelijk metastabiel, gedeeltelijk labiel tusschenstuk kontinu met elkaar moeten samenhangen en dat bij de temperatuur van het bovenkritisch mengpunt deze kontinuiteit in het stabiele gebied treedt.

In verband hiermede kan er op gewezen worden, dat door dit

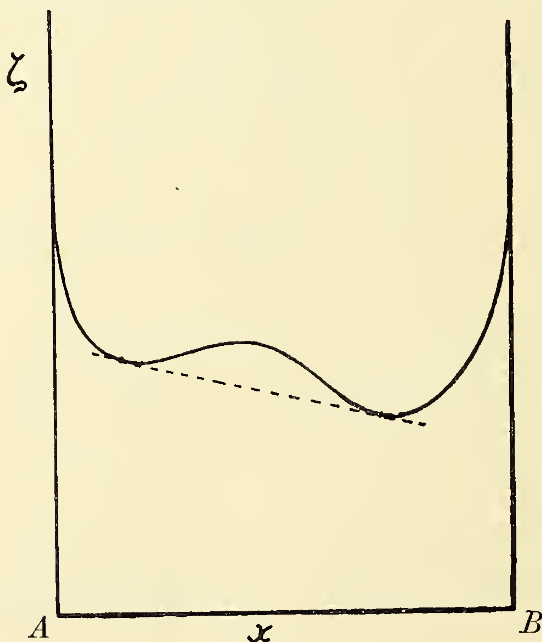


Fig. 5.

1) Ber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 590 (1898).

2) ANDREAE J. pr. Chem. **29**, 456 (1889).

onderzoek voor het eerst is bewezen, dat er ζ-lijnen voor vaste mengsels bestaan, die inderdaad een gedaante moeten hebben als in Fig. 5 schematisch is aangegeven. Deze lijn wijst op een onderbroken mengingsreeks, terwijl de ζ-lijn toch kontinu is. Deze kontinuiteit ligt hier echter in het labiele gebied en treedt bij het bovenkritisch mengpunt voor het eerst in het stabiele gebied.

Fig. 6.

In Fig. 6 is schematisch de P,T-projectie van het stelsel KCl—NaCl aangegeven om te doen zien, dat er hier een plooipuntskromme voor de vaste stof ($S_1 = S_2$) moet bestaan, die vermoedelijk wel naar oneindig hoogen druk loopen zal.

Tenslotte zij opgemerkt, dat het hier geconstateerde verschijnsel van het optreden van een bovenkritisch mengpunt in den vasten toestand waarschijnlijk nog bij een aantal andere stelsels voorkomt, zoo b.v. bij LiCl—NaCl [1]) $CaCl_2$—$MnCl_2$ [2]), $CaCl_2$—$SrCl_2$ [3]) $CaSiO_3$—CaS [4]) KBO_2—$NaBO_2$ [5]), Fe—Ni [6]).

Amsterdam, 23 *Nov.* 1913. *Anorg. Chem. Laboratorium der Universiteit.*

1) Zemczuznyi en Rambach, Z. f. anorg. Chem. **65**, 403 (1910).
2) Sandonnini. Rend. Linc **20**, 11, 456 (1911).
3) „ „ „ „ „ „ „
4) Lebedew. Z. f. anorg. Chem. **77**, 301 (1911).
5) Van Klooster. Z. f. anorg. Chem. **69**, 122 (1910).
6) Guertler en Tammann. Z. f. anorg. Chem. **44**, 205 (1905).

Natuurkunde. — De Heer SCHREINEMAKERS biedt eene mededeeling aan over: „*Evenwichten in ternaire stelsels.*" X.

Nadat wij in de vorige mededeeling de diagrammen voor constante temperatuur (de verzadigings- en dampverzadigingskurven onder eigen dampdruk) en voor constanten druk (de kookpuntskurven en hunne bijbehoorende dampkurven) hebben afgeleid, zullen wij thans de diagrammen voor constante temperatuur en druk afleiden. Wij kunnen daarbij op overeenkomstige wijze handelen als in mededeeling I. Wij denken ons daartoe b.v. in fig. 1 (I) behalve de verzadigingskurve van de stof F ook nog eene van de stof F'. Deze beide verzadigingskurven kunnen dan of buiten elkaar liggen, of elkaar snijden of wel de eene omsluit de andere. Wij denken ons beide kurven geheel in het vloeistofveld gelegen.

Daar bij drukverlaging het heterogene veld in zulke richting verschuift, dat het vloeistofveld kleiner en het dampveld grooter wordt, zoo zal bij een bepaalden druk de vloeistofkurve ed van het heterogene veld een der verzadigingskurven raken. Raakt zij die van F, dan krijgt men fig. 2 (I), waarin men zich echter nog de verzadigingskurve van F' moet denken. Deze ligt dan nog geheel in het vloeistofveld en kan ten opzichte van die van F op de bovengenoemde wijzen liggen. Van alle met F of met F' verzadigde oplossingen is er bij dezen druk dus slechts éene, nl. eene met F verzadigde, die met damp in evenwicht kan zijn.

Bij verdere drukverlaging ontstaat nu fig. 3 (I); wij denken ons hierin de tweede verzadigingskurve nog geheel in het vloeistofveld en al of niet die van F doorsnijdend. Van alle met F of met F' verzadigde vloeistoffen zijn er bij dezen druk nu twee met F verzadigde (a en b), die met damp (a_1 en b_1) in evenwicht kunnen zijn.

Bij verdere drukverlaging kunnen nu zeer vele gevallen optreden. Wij nemen eerst aan dat beide verzadigingskurven geheel buiten elkaar liggen en in het beschouwde drukinterval ook buiten elkaar blijven. Bij drukverlaging schuift nu het heterogene veld over de verzadigingskurve van F heen, bereikt bij een bepaalden druk de verzadigingskurve van F' en schuift bij verdere drukverlaging ook over deze heen. Wij kunnen daarbij twee hoofdgevallen onderscheiden.

1°. De verzadigingskurve van F ligt reeds geheel buiten het vloeistofveld alvorens de vloeistofkurve ed van het heterogene veld de verzadigingskurve van F' raakt.

2°. De verzadigingskurve van F ligt nog ten deele in het vloei-

stofveld, als de vloeistofkurve *ed* van het heterogene veld de verzadigingskurve van F' raakt.

In het laatste geval is er dus eene reeks van drukken, waarbij tegelijk twee met F en twee met F' verzadigde vloeistoffen met damp in evenwicht kunnen zijn. Oplossingen met $F + F'$ verzadigd bestaan niet.

Snijden de beide vloeistofkurven, elkaar dan zijn er tallooze gevallen te onderscheiden, waarvan wij slechts enkele zullen bespreken. Denkt men zich b.v. in fig. 3 (I) nog de dampverzadigingskurve van F' geteekend, dan kan men een diagram krijgen als fig. 1. De vloeistoflijn *de* van het heterogene veld snijdt de verzadigingskurve van F in a en b en die van F' in x en y; de dampkurve van het heterogene veld snijdt de dampverzadigingskurve van F in a_1 en b_1 en die van F' in x_1 en y_1. De verzadigingskurve van F en van F' snijden elkaar in u en z.

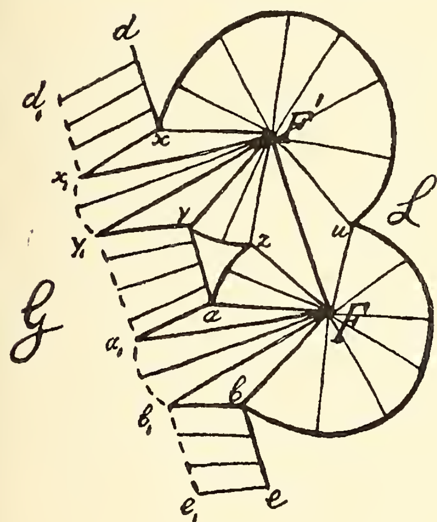


Fig. 1.

Bij de temperatuur en druk, waarvoor fig. 1 geldt, bestaan dus, behalve de met vast F verzadigde oplossingen van tak *bu* en *az* en de met vast F' verzadigde oplossingen van tak *xu* en *yz*, ook nog de twee met $F + F'$ verzadigde oplossingen u en z. De vloeistoffen van tak *dx* kunnen met de dampen van d_1x_1, de vloeistoffen van *ya* met de dampen van y_1a_1, de vloeistoffen van *be* met de dampen van b_1e_1 in evenwicht zijn.

De vaste stof F kan naast de dampen van tak a_1b_1, de vaste stof F' naast de dampen van tak x_1y_1 bestaan.

Verder zijn er vier met een vaste stof verzadigde vloeistoffen, die tegelijk met een damp in evenwicht kunnen zijn. Er bestaan dus vier driephasencomplexen vast + vloeistof + damp, nl. F + vloeist. a + damp a_1, F + vloeist. b + damp b_1, F' + vloeist. x + damp x_1 en F' + vloeist. y + damp y_1. Behalve het groote vloeistofveld, dat door L aangegeven is, vindt men in de figuur ook nog het kleine vloeistofveld *azy*.

Bij drukverlaging kan fig. 1 nu overgaan in fig. 2; de punten a, y en z van fig. 1 vallen in fig. 2 in het punt f, de punten a_1 en y_1 van fig. 1 vallen in fig. 2 in het punt f_1 samen. Het metastabiele stuk *bx* van kurve *de* moet dus door punt f en het metastabiele stuk x_1b_1 van

kurve d_1e_1 moet door het punt f_1 gaan. Men kan zich fig. 2 ook daardoor uit fig. 1 ontstaan denken, dat de driephasendriehoeken $FF'z$, Faa_1 en Fyy_1 zich tegen elkaar aanleggen.

Van de twee met $F + F'$ verzadigde oplossingen u en f kan de laatste met den damp f_1 in evenwicht zijn; bij de temperatuur en druk, waarvoor fig. 2 geldt, treedt dus het vierphasenevenwicht $F + F' +$ vloeist. $f +$ damp f_1 op.

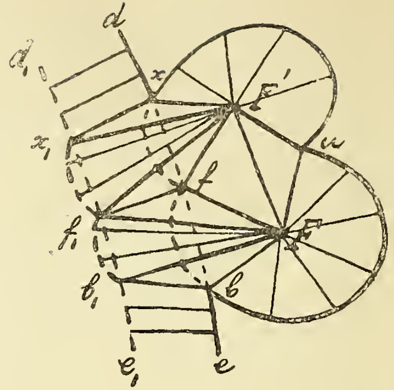


Fig. 2.

Verlaagt men den druk nog verder dan treedt een diagram op, dat wij fig. $2a$ zullen noemen. Men krijgt deze fig. $2a$, als men zich uit fig. 2 het punt f wegdenkt. De twee verzadigingskurven en kurve de gaan dan niet meer door één punt; evenmin de beide dampverzadigingkurven en kurve d_1e_1. Er is nu slechts éene oplossing, nl. u, die met $F + F'$ verzadigd is; de andere is metastabiel en vervangen door den damp f_1, die met het komplex $F + F'$ in evenwicht kan zijn. Het vierphasenevenwicht, dat in fig. 2 optreedt, is in fig. $2a$ natuurlijk ook verdwenen.

Wij zullen thans het diagram beschouwen, dat bij het minimumsmeltpunt van het komplex $F + F'$ optreedt; een der vele mogelijke diagrammen is in fig. 3 geteekend, waarin ook de metastabiele deelen van de beide verzadigingskurven en van de vloeistof- en dampkurve van het heterogene veld aangegeven zijn.

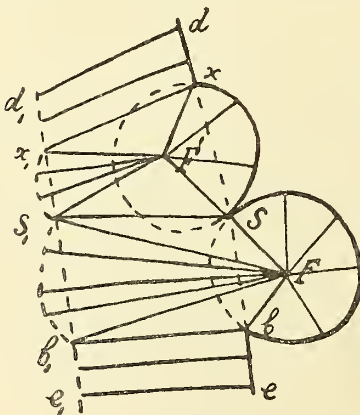


Fig. 3.

Men kan fig. 3 op de volgende wijze uit fig. 2 ontstaan denken. Wij veranderen de temperatuur en den druk zoo, dat wij een diagram zooals fig. 2, behouden; het vierphasenevenwicht $F + F' +$ vloeist. $f +$ damp f_1 blijft dus bestaan, ofschoon f en f_1 natuurlijk hunne samenstelling veranderen. Eene dergelijke druk- en temperatuurverandering is altijd mogelijk als wij deze in overeenstemming met de P,T-kurve van het vierphasenevenwicht $F + F' + L + G$ veranderen. Wij nemen deze verandering nu in dergelijke richting, dat de vloeistofkurve ed van het heterogene veld, en dus ook het punt f in fig. 2, naar de lijn FF' schuift. Bij een bepaalde temperatuur en druk vallen

de punten u en f dan op de lijn FF' samen en kan fig. 3 ontstaan; hierin is echter f door S en f_1 door S_1 vervangen. Er treedt dus het vierphasenevenwicht $F + F' +$ vloeist. $S +$ $+$ damp S_1 op, waarin de vloeistof S door een punt der lijn FF' voorgesteld wordt. De druk en temperatuur, waarvoor fig. 3 geldt, komen dus met het minimumsmeltpunt van het komplex $F + F'$ overeen. Uit de ligging van S ten opzichte van F en F' volgt dat in fig. 3 eene congruente smelting van het komplex $F + F'$ aangenomen is. Bij incongruente smelting zou of F of F' tusschen de beide andere punten liggen.

Daar het punt S op de lijn FF' ligt, zoo moeten de beide verzadigingskurven elkaar in S raken. Wij denken ons nu in S de gemeenschappelijke raaklijn van beide verzadigingskurven en tevens de raaklijn aan de kurve ed geteekend. Eenvoudigheidshalve zullen wij de eerste de raaklijn S en de tweede de raaklijn de noemen.

Nu zijn, zooals bekend, de raaklijn S en de lijn FF' geconjugeerde middellijnen van de indicatrix in S; hetzelfde geldt voor de raaklijn ed en de lijn SS_1. Daar de indicatrix in S een ellips is, zoo beweegt, bij draaiing eener middellijn, haar geconjugeerde zich in dezelfde richting; de lijnen SS_1, FF' en de beide raaklijnen moeten dus ten opzichte van elkaar liggen als in fig. 3. Het punt S_1 moet in fig. 3 dus aan dezelfde zijde van de raaklijn S liggen als het punt F'; ligt F' echter binnen en F buiten het vloeistofveld, dan ligt S_1 aan dezelfde zijde van raaklijn S als het punt F. Ook in het geval dat de punten F en F' beide tegelijk of binnen of buiten het vloeistofveld liggen, is de ligging van S_1 ten opzichte der raaklijn S gemakkelijk aan te geven.

Behalve de boven behandelde gevallen zijn er nog tallooze andere, die de lezer zelf gemakkelijk kan afleiden. Wij zullen daarom alleen nog enkele punten nader beschouwen.

Wij nemen bij eene bepaalde P en T de twee vaste stoffen F en F'; loodrecht op het concentratiediagram zetten wij de ζ dezer stoffen uit; wij zullen deze punten (F) en (F') noemen.

Ligt het punt (F) beneden vloeistof- en dampblad van het ζ-vlak dan treedt de stof F in vasten toestand op. Men kan dan twee kegels aanbrengen, die beide hun top in (F) hebben en van welke de eene het vloeistof- en de andere het dampblad van het ζ-vlak raakt. Van de stof F bestaat dus zoowel eene verzadigings- als eene dampverzadigingskurve. Beschouwt men beide kurven in betrekking tot elkaar dan is of éene geheel of wel een deel van beide metastabiel.

Ligt het punt (F) beneden het vloeistof- maar boven het damp-

blad van het ζ-vlak, dan bestaat de stof F alleen in dampvorm. Er bestaat dan geen dampverzadigings- maar wel eene metastabiele verzadigingskurve van F, dus eene reeks van met F verzadigde metastabiele oplossingen.

Ligt het punt (F) beneden het damp- maar boven het vloeistofblad van het ζ-vlak, dan bestaat de stof F alleen in vloeibaren toestand. Er bestaat dan geen verzadigings- maar wel eene metastabiele dampverzadigingskurve van F, dus eene reeks van met F in evenwicht zijnde metastabiele dampen.

Ligt het punt (F) boven beide bladen van het ζ-vlak dan treedt, naargelang beneden het punt (F) het vloeistof- of het dampblad het laagste ligt, de stof F in vloeibaren of in dampvormigen toestand op. Er bestaat dan noch eene verzadigings-, noch eene dampverzadigingskurve van F.

De vier bovengenoemde gevallen gelden natuurlijk ook voor de stof F'.

Wij nemen nu een druk en temperatuur, waarbij F en F' beide vast zijn. De punten (F) en (F') liggen dan beneden de beide bladen van het ζ-vlak en elk der stoffen heeft dan eene verzadigings- en eene dampverzadigingskurve.

Wij onderscheiden nu vier gevallen.

1°. De lijn $(F)(F')$ doorsnijdt de beide bladen van het ζ-vlak.

Men kan door de lijn $(F)(F')$ geen raakvlak aan een der bladen van het ζ-vlak brengen; de beide verzadigingskurven snijden elkaar dus niet, evenmin de beide dampverzadigingskurven. De beide verzadigingskurven kunnen nu geheel buiten elkaar liggen of wel de eene omsluit de ander; hetzelfde geldt voor de beide dampverzadigingskurven. Er bestaat dus noch eene vloeistof noch een damp, die met $F + F'$ in evenwicht is.

2°. De lijn $(F)(F')$ doorsnijdt het vloeistofblad, maar ligt beneden het dampblad van het ζ-vlak. Daar men door de lijn $(F)(F')$ geen raakvlak aan het vloeistofblad kan brengen, zoo snijden de beide verzadigingskurven elkaar niet, zoodat deze buiten elkaar liggen of wel de eene de andere omsluit.

Men kan echter wel door de lijn (F) (F') twee raakvlakken aan het dampblad brengen. De beide dampverzadigingskurven snijden elkaar dus in twee punten.

Er bestaat dus geene vloeistof, die met $F + F'$ verzadigd is; wel bestaan er twee dampen, die ieder met $F + F'$ in evenwicht kunnen zijn.

3°. De lijn $(F)(F')$ doorsnijdt het damp-, maar ligt beneden het vloeistofblad van het ζ-vlak,

Het is duidelijk dat thans de beide verzadigingskurven elkaar in twee punten snijden, terwijl de beide dampverzadigingskurven buiten elkaar liggen of wel de eene de andere omsluit. Er bestaan dus twee met $F+F'$ verzadigde oplossingen, maar geen damp, die met $F+F'$ in evenwicht kan zijn.

De evenwichten, die in de drie hierboven behandelde gevallen bestaan, kunnen door het optreden van het heterogene veld LG geheel of gedeeltelijk metastabiel worden. Ook is het duidelijk dat in de vorige gevallen nog geen vierphasen-evenwicht $F+F'+L+G$ kan bestaan.

4°. De lijn $(F)(F')$ ligt beneden de beide bladen van het ζ-vlak.

Men kan thans door de lijn $(F)(F')$ twee raakvlakken aan elk der beide bladen van het ζ-vlak brengen. De beide verzadigingskurven snijden elkaar dus in twee punten, aan weerszijden der lijn FF' gelegen. Hetzelfde geldt voor de twee dampverzadigingskurven. Er bestaan dus twee met $F+F'$ verzadigde oplossingen en twee met $F+F'$ verzadigde dampen.

In fig. 1 zijn z en u de snijpunten der twee verzadigingskurven; de snijpunten der twee dampverzadigingskurven a_1b_1 en x_1y_1 zijn niet geteekend; wij zullen deze z_1 en u_1 noemen, wij denken ons z_1 aan dezelfde zijde der lijn FF' als het punt z en u_1 aan dezelfde zijde als u. Bij den druk en de temperatuur, waarvoor fig. 1 geldt, treden dus de stelsels $F+F'+$ vloeist. z, $F+F'+$ vloeist. u, $F+F'+$ damp z_1 en $F+F'+$ damp u_1 op. Van deze vier driephasenevenwichten der fig. 1 zijn echter slechts de twee eerste stabiel.

Beschouwen wij thans een snijpunt van twee verzadigingskurven en het aan dezelfde zijde der lijn FF' liggende snijpunt der twee dampverzadigingskurven (In fig. 1 dus de punten z en z_1 of u en u_1). Denkt men zich door de lijn $(F)(F')$ de twee raakvlakken aan de beide bladen van het ζ-vlak aangebracht, dan ligt in het algemeen het eene raakpunt steeds boven het andere vlak. Daar de projecties der twee raakpunten dezer vlakken de hierboven genoemde snijpunten voorstellen, zoo zal slechts één dezer beide snijpunten eene stabiele phase voorstellen.

Heeft men dus eene stabiele met $F+F'$ verzadigde vloeistof, dan is de met $F+F'$ verzadigde damp, die aan dezelfde zijde der lijn FF' ligt, metastabiel. Omgekeerd, heeft men eenen stabielen met $F+F'$ verzadigden damp, dan is de met $F+F'$ verzadigde vloeistof, die aan dezelfde zijde der lijn FF' ligt, metastabiel. Alleen in het geval dat een vierphasenevenwicht $F+F'+L+G$ optreedt, zijn deze vloeistof en damp tegelijkertijd stabiel.

Beschouwen wij thans het optreden van dit stelsel $F+F'+L+G$.

Voor het optreden van dit vierphasenevenwicht is het niet voldoende, dat de twee driephasenevenwichten $F + F' + L$ en $F + F' + G$ bestaan. Hiertoe is ook nog noodig dat de vloeistof L van het eene en de damp G van het andere driephasenstelsel met elkaar in evenwicht kunnen zijn. De vloeistofkurve ed van het heterogene veld LG moet dan door het snijpunt der twee verzadigingskurven, en tevens moet de dampkurve e_1d_1 van het heterogene veld door het snijpunt der twee dampverzadigingskurven gaan. Daar dit in fig. 1 niet het geval is, zoo kan bij de temperatuur en druk, waarvoor deze figuur geldt, geen vierphasenevenwicht optreden. In fig. 2 is dit echter wel het geval, daarin gaat kurve ed door het snijpunt f der verzadigingskurven en tevens gaat kurve e_1d_1 door het snijpunt f_1 der dampverzadigingskurven. Bij de temperatuur en druk, waarvoor deze figuur geldt, kan dus het stelsel $F + F' +$ vloeist. $f +$ damp f_1 optreden. Dit is ook het geval in fig. 3, waarin het vierphasenevenwicht $F + F' +$ vloeist. $S +$ damp S_1 optreedt.

Wij zullen thans nog twee punten nader beschouwen nl. de ligging ten opzichte van elkaar der vier punten F, F', f en f_1 en evenzoo die der drie kurven, welke door de punten f en f_1 gaan.

In de vorige mededeelingen is het eerste punt reeds hier en daar behandeld. Wij hebben daar gezien dat de vier punten ten opzichte van elkaar op zeven verschillende manieren kunnen liggen, zoodat tusschen de vier phasen van het stelsel $F + F' + L + G$ een der zeven vierphasenreacties: $F + F' + L \rightleftarrows G$, $F + F' + G \rightleftarrows L$, $F + L \rightleftarrows F' + G$, $F' + L \rightleftarrows F + G$, $F + F' \rightleftarrows L + G$, $F \rightleftarrows F' + L + G$ en $F' \rightleftarrows F + L + G$ optreedt.

In het bijzonder geval dat drie der vier punten toevallig op eene rechte lijn liggen (fig. 3), treedt eene driephasenreactie op.

Beschouwen wij thans de drie kurven, die door de punten f en f_1 gaan. Met behulp van het indicatrixtheorema kan men den regel [1]) afleiden:

als twee kurven (voor P en T constant) elkaar snijden, dan liggen hunne metastabiele verlengden in de nabijheid van het snijpunt beide binnen of beide buiten den bijbehoorenden driephasendriehoek.

Of beide kurven zelf ten opzichte van andere phasen reeds al of niet metastabiel zijn, doet aan de geldigheid van dezen regel natuurlijk niets af.

Als twee evenwichtskurven elkaar in een punt X snijden, dan kan de phase X (vloeistof, gas, mengkristal) met twee andere phasen, die wij M en N zullen noemen (vloeistof, gas, mengkristal enz.) in

[1]) F. A. H. Schreinemakers, Die heterogenen Gleichgewichte von H. W. Bakhuis Roozeboom. III[2] 116.

evenwicht zijn. De lijnen XM en XN vormen vier hoeken; wij zullen nu den hoek XMN, dus den hoek, die een der hoeken van den driephasendriehoek is, en zijn tegenoverstaanden hoek den driephasenhoek van het punt X noemen.

Wij kunnen den bovenstaanden regel nu ook zoo uitdrukken:

als twee evenwichtskurven (P en T constant) elkaar snijden, dan liggen in de nabijheid van het snijpunt beide kurven of buiten of binnen den driephasenhoek van het snijpunt.

Men ziet in de figuren 1, 2 en 3 dat de ligging der kurven in de nabijheid hunner snijpunten met dezen regel in overeenstemming is.

Nemen wij b.v. het snijpunt x in fig. 1 of 2. In dit punt x snijden elkaar de kurven dx en ux, en treedt dus het evenwicht $F' +$ vloeistof $x +$ damp x_1 op. De driephasenhoek van het punt x, is dus $\angle x_1 x F'$ en zijn tegenoverstaande hoek. De kurven dx en ux zijn in fig. 1 en 2 binnen, in fig. 3 (hierin is ux door Sx vervangen) buiten dezen hoek geteekend.

Nemen wij thans een snijpunt van drie kurven, zoo als b.v. het punt f in fig. 2. Neemt men deze kurven twee aan twee, dan heeft men drie kurvenparen; op ieder dezer paren is bovenstaande regel van toepassing.

Beschouwt men het kurvenpaar dfe en uxf dan treedt in f het evenwicht $F' +$ vloeistof $f +$ damp f_1 op; de driephasenhoek van het punt f is dus $\angle f_1 f F'$ en zijn tegenoverstaande hoek. De kurven dfe en uxf zijn beide binnen dezen hoek geteekend.

Beschouwt men het kurvenpaar dfe en ubf dan treedt in f het evenwicht $F +$ vloeistof $f +$ damp f_1 op; de driephasenhoek van het punt f is nu $\angle f_1 f F$ en zijn tegenoverstaande hoek. De kurven dfe en ubf zijn beide binnen dezen hoek geteekend.

Beschouwt men het kurvenpaar uxf en ubf dan treedt in f het evenwicht $F + F' +$ vloeistof f op; de driephasenhoek van het punt f is thans $\angle F f F'$ en zijn tegenoverstaande hoek. De kurven uxf en ubf zijn beide binnen dezen hoek geteekend.

Overeenkomstige beschouwingen gelden ook voor de drie kurven, die elkaar in het punt f_1 snijden.

Ook tusschen de ligging der kurven in het punt f en in het punt f_1 bestaat eene betrekking; wij zullen daarop hier echter niet verder ingaan.

In al onze voorafgaande beschouwingen hebben wij nog steeds verzadigingskurven onder eigen dampdruk en kookpuntskurven van eenvoudigen vorm beschouwd, nl. kurven, die uit slechts een enkelen tak bestaan. Onder bepaalde omstandigheden kunnen echter ook

kurven van meer samengestelden vorm optreden; wij zullen hier in het kort eene dergelijke kookpuntskurve bespreken.

Wij nemen een ternair mengsel, waarin het stelsel $L-G$ een ternair minimumdruk- dus ook een ternair maximumtemperatuurpunt heeft. Wij denken ons nu dat bij eene bepaalde P en T de verhoudingen van fig. 1 (III) optreden. Men vindt hierin een gesloten veld $L-G$ en binnen het vloeistofveld de verzadigingslijn van de stof F.

Wij houden nu den druk konstant en verhoogen de temperatuur; het vloeistofveld wordt dan kleiner of met andere woorden: de vloeistofkurve van het veld $L-G$ trekt zich samen. Wij nemen verder aan dat voor het oplossen van F warmte noodig is, zoodat de verzadigingskurve van F zich eveneens samentrekt.

Trekt de verzadigingskurve van F zich sneller samen dan de vloeistofkurve van het veld $L-G$, dan ontstaan er geen snijpunten en bestaat bij den aangenomen druk dus ook geene kookpuntskurve van F.

Trekt de vloeistofkurve van het veld $L-G$ zich sneller samen dan de verzadigingskurve van F, dan treedt bij eene bepaalde temperatuur T_m raking op. Men denke zich in fig. 1 (III) de kurven zoo verschoven, dat er ergens aan de linkerzijde van F een raakpunt m ontstaat. Bij verdere T-verhooging ontstaan er nu twee snijpunten, die zich van elkaar verwijderen en naar rechts verschuiven. Er kunnen zich nu verschillende gevallen voordoen, waarvan wij reeds eenige in mededeeling (III) hebben besproken. Wij nemen thans aan dat bij verdere T-verhooging beide snijpunten ergens aan de rechterzijde van F in een punt M samenvallen.

Wij kunnen nu een diagram krijgen als fig. 4. Terwijl bij de temperatuur T_m de verzadigingskurve van F door de vloeistofkurve van het veld $L-G$ omsloten wordt, is dit bij de temperatuur T_M (fig. 4) juist andersom. In fig. 4 ligt het punt F in het veld $L-G$; het kan natuurlijk ook in het vloeistof- of gasveld gelegen zijn.

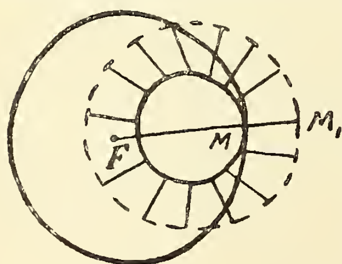


Fig. 4.

Verder snijdt in fig. 4 de dampkurve van het veld $L-G$ de verzadigingskurve van F; zij kan deze kurve echter ook omsluiten, zoodat de verzadigingskurve geheel binnen het veld $L-G$ ligt. Wij zullen ons in het volgende tot het in fig. 4 geteekende geval bepalen.

Trekt bij verdere T-verhooging de vloeistofkurve van het veld $L-G$ zich nu nog steeds sneller samen dan de verzadigingskurve van F, dan treden geen nieuwe snijpunten meer op. Wij hebben

dan eene kookpuntskurve van eenvoudigen vorm gekregen met een minimumkookpunt in m en een maximumkookpunt in M; zij omsluit het punt F en wordt zelf door hare bijbehoorende dampkurve omsloten.

Wij zullen nu echter aannemen dat de verzadigingskurve van F en de vloeistofkurve van het veld $L—G$ zich in het punt M van fig. 4 met dezelfde snelheid bewegen. (Wij zullen verder zien onder welke voorwaarden een dergelijk geval mogelijk is). Terwijl dan bij eene temperatuur, iets lager dan T_M, de verzadigingskurve van F in de nabijheid van M zich langzamer beweegt dan de vloeistofkurve van het veld $L—G$, is dit bij eene temperatuur, iets hooger dan T_M, nu juist omgekeerd.

Dit heeft tengevolge dat bij T-verhooging boven T_M er in de nabijheid van het punt M weer twee snijpunten optreden, die bij verdere T-verhooging naar links verschuiven en ten slotte in een punt Q samenvallen. Bij deze temperatuur T_Q raken de verzadigingskurve van F en de vloeistofkurve van het veld $L—G$ elkaar dus weer in een punt Q. Beide kurven liggen echter thans geheel buiten elkaar; het vloeistofveld ligt dus thans geheel buiten de verzadigingskurve van F en niet, zooals bij de temperatuur T_M (fig. 4), binnen deze kurven. Bij verdere T-verhooging treden nu geene snijpunten meer op.

Fig. 5.

De kookpuntskurve zal nu een vorm hebben zooals kurve mMQ in fig. 5; zij vertoont in M een dubbelpunt. De temperatuur neemt in de richting der pijltjes toe; zij is in m minimum, in Q maximum. De bijbehoorende dampkurve $m_1M_1Q_1$ is gestippeld. In fig. 5 is het stuk $M_1Q_1M_1$ circumphasig geteekend; het kan natuurlijk ook exphasig zijn.

Bepaalt men de kookpuntskurve van F bij een iets anderen druk dan dien, waarvoor fig. 5 geldt, dan zal de kookpuntskurve ook een kleine vormverandering ondergaan. Het dubbelpunt M verdwijnt en er ontstaan òf twee van elkaar gescheiden takken, waarvan de eene den anderen omsluit, òf wel, er vormt zich eene enkele kurve met twee sterk naar elkaar toe gekromde deelen en eene sterke uitholling. Hetzelfde geldt voor de bijbehoorende dampkurve. Als in een stelsel kookpuntskurven, zooals boven afgeleid, optreden, dan

moeten enkele onzer vroegere afleidingen eenigszins veranderd en aangevuld worden; ik laat dit echter aan den lezer over.

Wij moeten thans nog onderzoeken onder welke voorwaarden de vloeistofkurve van het veld $L-G$ en de verzadigingskurve van F zich in het punt M der fig. 4 met dezelfde snelheid zullen bewegen.

Voor de verzadigingskurve van F geldt:

$$[(\alpha-x)\,r+(\beta-y)\,s]\,dx+[(\alpha-x)\,s+(\beta-y)\,t]\,dy=BdT \quad . \quad (1)$$

voor de vloeistofkurve van het veld $L-G$:

$$[(x_1-x)\,r+(y_1-y)\,s]\,dx+[(x_1-x)\,s+(y_1-y)\,t]\,dy=-\,Ddt \quad (2)$$

(Voor de beteekenis van B en D zie men mededeeling II).

Wij nemen nu een willekeurig punt M der verzadigingskurve van F; de lengte der lijn FM stellen wij l. De verzadigingskurve van de temperatuur $T+dT$ zal de lijn FM in een punt M' in de nabijheid van M snijden. Wij stellen $MM'=dl$ en nemen dl positief in de richting van M naar F. Wij hebben dan:

$$\frac{dx}{\alpha-x}=\frac{dy}{\beta-y}=\frac{dl}{l} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

substitueert men deze waarden van dx en dy in (1) dan volgt:

$$dl=\frac{B\,l\,d\,T}{(\alpha-x)^2\,r+2\,(\alpha-x)\,(\beta-y)\,s+(\beta-y)^2\,t} \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

of:

$$dl=\frac{B}{lK\cos^2\varphi}\,dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

waarin:

$$K=r+2\frac{\beta-y}{\alpha-x}s+\left(\frac{\beta-y}{\alpha-x}\right)^2 t \quad \text{en} \quad (\alpha-x)^2=l^2\cos^2\varphi.$$

φ is dus de hoek, die de lijn FM met de X-as maakt.

Wij nemen nu een willekeurig punt M der vloeistofkurve van het veld $L-G$; de lengte der konjugatielijn MM_1, die de vloeistof M met haar bijbehoorenden damp M_1 verbindt, stellen wij l_1. De vloeistoflijn van de temperatuur $T+dT$ zal deze konjugatielijn in een punt M' in de nabijheid van M snijden. Wij stellen MM' door dl_1 voor; wij nemen dl_1 positief in de richting van M naar M_1. Wij vinden dan uit (2):

$$dl_1=-\frac{D}{l_1\,K_1\cos^2\varphi_1}\,dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

waarin:

$$K_1=r+2\,\frac{y_1-y}{x_1-x}\,s+\left(\frac{y_1-y}{x_1-x}\right)^2 t \quad \text{en} \quad (x_1-x)^2=l_1{}^2\cos^2\varphi_1.$$

φ_1 is dus de hoek, die de konjugatielijn MM_1 met de X-as maakt.

Wij veronderstellen nu 1°. dat de verzadigingskurve van F en de vloeistofkurve van het veld L—G door eenzelfde punt M gaan; 2°. dat de beide kurven elkaar in dat punt raken.

Uit 1°. volgt dat r, s en t in K en K_1 dezelfde waarde hebben en dat B en D op dezelfde vloeistof betrekking hebben. Uit 2°. volgt, zooals uit de vergelijkingen der beide kurven (voor P en T konstant) gemakkelijk is af te leiden:

$$\frac{\beta-y}{\alpha-x}=\frac{y_1-y}{x_1-x}$$

en dus ook $\varphi=\varphi_1$. De beteekenis hiervan is dat de lijnen FM en MM_1 samenvallen; dit volgt, zooals wij vroeger reeds zagen, ook onmiddellijk uit het indicatrixtheorema. Hieruit volgt nu, dat wij in (6) l_1, k_1 en φ_1 door l, k en φ kunnen vervangen.

Wij krijgen dan:

$$dl_1=-\frac{D}{lK\cos^2\varphi}dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Nu is D positief; nemen wij verder aan dat voor het oplossen van vast F warmte toegevoerd moet worden, dan is B eveneens positief. Hieruit volgt dat dl en dl_1 steeds tegengesteld teeken hebben. Opdat de vloeistofkurve van het veld L—G en de verzadigingskurve van F zich bij eene T—verandering in dezelfde richting bewegen, moet het punt M dus tusschen de punten F en M_1 liggen. Dit is dan ook met fig. 4 in overeenstemming.

Uit (5) en (7) volgt dat beide kurven zich met dezelfde snelheid zullen bewegen als

$$\frac{B}{l}=\frac{D}{l_1}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Men kan deze voorwaarde ook op de volgende wijze vinden. De kookpuntskurve van F is bepaald door:

$$[(\alpha-x)\,r+(\beta-y)s]\,dx+[(\alpha-x)\,s+(\beta-y)\,t]\,dy=B.dT \quad . \quad (9)$$

$$[(x_1-x)\,r+(y_1-y)\,s]\,dx+[(x_1-x)\,s+(y_1-y)\,t]\,dy=-D.dT \quad (10)$$

Hieruit volgt:

$$(Pr+Qs)\,dx+(Ps+Qt)\,dy=0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

waarin

$$P=(\alpha-x)\,D+(x_1-x)\,B \text{ en } Q=(\beta-y)\,D+(y_1-y)\,B.$$

Opdat het beschouwde punt der kurve een geïsoleerd of een dubbelpunt zij, moet de coëfficient van dx en dy nul zijn. Dus $P=0$ en $Q=0$ of

$$(\alpha-x)\,D+(x_1-x)\,B=0 \text{ en } (B-y)\,D+(y_1-y)\,B=0\,. \quad (12)$$

zijn B en D niet nul, dan volgt:

$$\frac{\beta-y}{\alpha-x}=\frac{y_1-y}{x_1-x}$$

wat wij ook hiervoor gevonden hebben. Dit beteekent dat het beschouwde punt, zijn bijbehoorende damp en het punt F op eene rechte lijn liggen. Verder volgt dat de vloeistofkurve van het veld L—G en de verzadigingskurve van F elkaar in het beschouwde punt raken. Substitueert men voor B en D hunne waarden in (12) dan vindt men:

$$(\beta-x)H_1+(x-x_1)\eta+(x_1-\alpha)H=0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

of

$$(\beta-y)H_1+(y-y_1)\eta+(y_1-\beta)H=0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Nu stelt het eerste lid van (13) en (14) de entropieverandering voor, als er tusschen de drie phasen F, L en G eene reactie plaats vindt. Hieruit volgt dus dat het beschouwde punt der kookpuntskurve een geïsoleerd of een dubbelpunt zal zijn, als tusschen de drie phasen F, L en G eene isentropische reactie plaats grijpt; met andere woorden, als er geen warmte moet toe- of afgevoerd worden.

In (8) is ditzelfde in geheel anderen vorm uitgedrukt als in (13) en (14).

Om nu te onderzoeken of het beschouwde punt een geisoleerd of een dubbelpunt is, moeten wij termen van hoogere orde nl. $Adx^2+Bdxdy+Cdy^2$ berekenen.

Daar de bepaling van A, B en C echter tot uitvoerige berekeningen aanleiding geeft, zoo zullen wij deze hier achterwege laten.

(Wordt vervolgd).

Scheikunde. — De Heer SCHREINEMAKERS biedt eene mededeeling aan van den Heer J. C. THONUS: „*Over verbindingen van aniline met zoutzuur.*"

(Mede aangeboden door den Heer A. P. N. FRANCHIMONT).

Bezig met het onderzoek naar de evenwichten tusschen water, aniline en een zuur, wil ik hier in het kort de door mij bij 0° in het stelsel water-aniline-zoutzuur gevonden uitkomsten mededeelen. In de literatuur vindt men beschreven:

1. Het zoutzure aniline, waaraan de formule $C_6H_5 . NH_2 . HCl$ wordt toegekend.

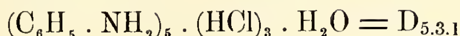
2. $C_6H_5 . NH_2 . (HCl)_3$, door VON KORCZYNSKI bij —75° verkregen.[1])

[1]) Berichte 43. 1820 (1910).

Bij mijn onderzoek vond ik, dat bij 0° de volgende verbindingen bestaan:



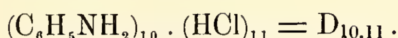
$$(C_6H_5NH_2)_6 \,.\, HCl = D_{6.1}$$



$$(C_6H_5 \,.\, NH_2)_5 \,.\, (HCl)_3 \,.\, H_2O = D_{5.3.1}$$



$$C_6H_5NH_2 \,.\, HCl = D_{1.1}$$



$$(C_6H_5NH_2)_{10} \,.\, (HCl)_{11} = D_{10.11} \,.$$

Uit mijn onderzoek volgt echter het bestaan van $D_{1.1}$ bij 0° niet met zekerheid (bij 25° en 35° heb ik het optreden van $D_{1.1}$ echter met zekerheid vastgesteld).

De terwille der duidelijkheid sterk geschematiseerde Fig. 1 geeft eene voorstelling van de evenwichten, die in het stelsel Water-Aniline-Zoutzuur bij 0° optreden; de hoekpunten W = water, Z = zoutzuur, An = Aniline stellen de drie componenten voor. De isotherme van 0° bestaat, voor zoover bepaald, uit de volgende verzadigingskurven:

ab is de verzadigingskurve van $D_{6.1}$.

bc stelt voor de oplossingen, in evenwicht, hetzij met $D_{1.1}$, hetzij met $D_{10.11}$.

cd is de verzadigingskurve van het hydraat $D_{5.3.1}$.

de is de verzadigingskurve van $D_{10.11}$.

Stelt *bc* voor oplossingen, verzadigd met $D_{10.11}$, dan treedt $D_{10.11}$ dus tweemaal op, onderbroken door de verzadigingskurve van $D_{5.3.1}$.

Een tweede mogelijkheid is, dat *bc* de verzadigingskurve van $D_{1.1}$ is.

Ook kan tenslotte *bc*, hoewel het maar een klein takje is, toch nog uit twee kurven bestaan, nl. uit de verzadigingskurve van $D_{1.1}$ en uit die van $D_{10.11}$. De isotherme zou in dit geval dan uit vijf verzadigingskurven bestaan, waarbij slechts vier verschillende vaste stoffen optreden.

Om de verhoudingen op het takje *bc* op te helderen, zijn vier oplossingen van dit takje met hun bijbehoorende resten geanalyseerd; daar de conjugatielijnen vloeistof-vast echter een zeer scherpen hoek met de zijde aniline-zoutzuur maken, volgde hieruit geen beslissing tusschen $D_{1.1}$ en $D_{10.11}$.

Theoretisch moeten twee verzadigingskurven onder een hoek aan elkaar sluiten; soms echter, zooals ook in dit geval, vormen de verzadigingslijnen practisch eene enkele, doorloopende kurve.

In het binaire stelsel Water-Aniline heeft ontmenging in twee vloeistoflagen plaats. Bij toevoegen van Zoutzuur naderen de vloeistoffen in samenstelling tot elkaar en men krijgt een binodaalkurve, zooals in Fig. 1 schematisch is aangegeven. Haar beide uiteinden liggen op de zijde W-An, haar plooipunt binnen den driehoek. Men

ziet uit de figuur, dat, in overeenstemming met de theorie [1]), de verzadigingskurve in de nabijheid van het plooipunt in dezelfde richting gekromd is als de binodaalkurve.

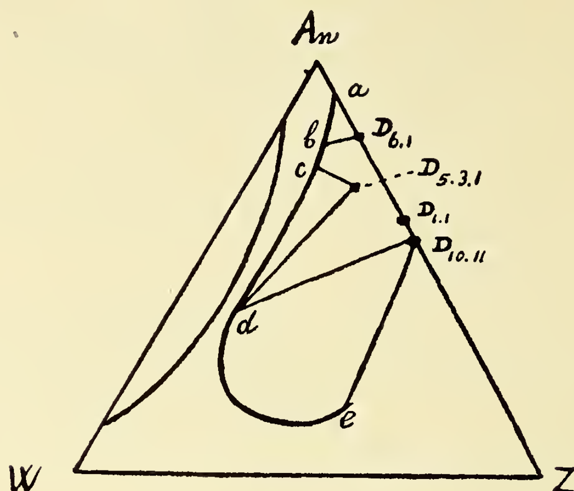
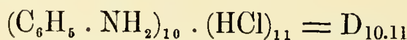
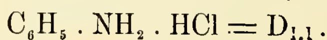


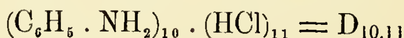
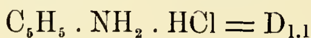
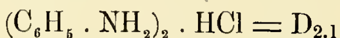
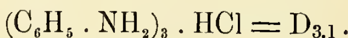
Fig. 1.

Daar beide kurven elkaar niet snijden, zoo bestaat bij 0° geen tweelagenstelsel, dat met vaste stof verzadigd is.

De onderzoekingen worden voortgezet bij verschillende andere temperaturen, o. a. bij 25° en 35°. Bij 25° treedt noch het hydraat $D_{5.3.1}$, noch de verbinding $D_{6.1}$ meer op. Daarentegen is het bestaan van andere verbindingen bij deze temperaturen gebleken. Voor zoover onderzocht treden o. a. bij 25° op:


$$(C_6H_5 \,.\, NH_2)_{10} \,.\, (HCl)_{11} = D_{10.11}$$

$$C_6H_5 \,.\, NH_2 \,.\, HCl = D_{1.1}\,.$$

Bij 35° treden o. a. op:


$$(C_6H_5 \,.\, NH_2)_4 \,.\, (HCl)_5 = D_{4.5}$$

$$(C_6H_5 \,.\, NH_2)_{10} \,.\, (HCl)_{11} = D_{10.11}$$

$$C_6H_5 \,.\, NH_2 \,.\, HCl = D_{1.1}$$

$$(C_6H_5 \,.\, NH_2)_2 \,.\, HCl = D_{2.1}$$

$$(C_6H_5 \,.\, NH_2)_3 \,.\, HCl = D_{3.1}\,.$$

Het verdere onderzoek zal moeten uitmaken of er in dit stelsel misschien ook mengkristallen optreden.

Leiden, Anorganisch Chemisch Laboratorium.

---

[1]) F. A. H. Schreinemakers, Die heterogenen Gleichgewichte von Bakhuis Roozeboom III² 118.

Scheikunde. — De Heer SCHREINEMAKERS biedt eene mededeeling aan van den heer D. F. DU TOIT: *Over verbindingen van ureum met zuren.*"

(Mede aangeboden door den Heer A. P. N. FRANCHIMONT).

In de leerboeken over organische chemie vindt men als algemeen bekende feiten aangegeven:

1. dat één molecule ureum één molecule van één-basische zuren addeert,

2. dat men ureum gemakkelijk kan aantoonen, door gebruik te maken van de kleine oplosbaarheid van het nitraat $CON_2H_4 . HNO_3$ of het oxalaat $2 . CON_2H_4 . C_2H_2O_4$ in de oplossing der overeenkomstige zuren.

Het was dus wel eens belangrijk na te gaan hoe ureum zich gedragen zou ten opzichte van andere zuren (één — zoowel als meer-basische), wat de werkelijke oplosbaarheid van de twee bovengenoemde zouten is, en of ureum niet in staat is ook meer dan één molecule van een zuur te addeeren. Hiertoe werden in de desbetreffende ternaire stelsels enkele isothermen bepaald en met behulp der restmethode de samenstellingen der vaste phasen afgeleid.

Wij zullen hier slechts de vaste stoffen, die met oplossingen in evenwicht kunnen zijn, bespreken.

Ureum-Oxaalzuur-Water.

Dit stelsel werd onderzocht bij 20° en 30°. Behalve ureum, en $(COOH)_2 . 2\,H_2O$, treedt de verbinding: $(CON_2H_4)_2 . (COOH)_2$ op.

De verbinding $(CON_2H_4) . (COOH)_2 . H_2O$ [1]), waarvan de bereiding zeer eigenaardig is, werd bij deze temperatuur niet gevonden.

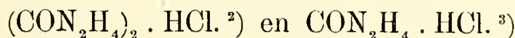
Ureum-Azijnzuur-Water.

Bij 16°,5, 30° en 32° treedt, behalve ureum, de verbinding $CON_2H_4 . (CH_3 . COOH)_2$ op.

Deze verbinding, die bij ongeveer 35° smelt, is zeer oplosbaar in water, en wordt door water niet ontleed.

Ureum-Zoutzuur-Water.

Bij 20° treden op, behalve ureum, de twee zouten


$(CON_2H_4)_2 . HCl.$ [2]) en $CON_2H_4 . HCl.$ [3])

Beide zouten zijn zonder ontleding oplosbaar in water.

[1]) Liubawin A. Spl. 8, 83.

[2]) Dessaignes. J. 1854, 677.

[3]) ERDMANN. J. pr. Ch. 25, 506 (1842).

Ureum-Salpeterzuur-Water.

Bij 20° treden op als vaste phasen ureum en het zout

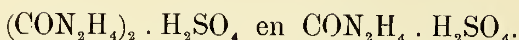


$CON_2H_4 . HNO_3$.

De oplosbaarheid van dit nitraat is klein en wordt bij toenemend HNO_3-gehalte der oplossing steeds kleiner tot bij ± 70°/₀ HNO_3 een minimum bereikt is. In salpeterzuur van ± 74°/₀ wordt het nitraat ontleed.

Ureum-zwavelzuur-Water.

Bij 20° werden als vaste phasen gevonden ureum en de twee verbindingen



$(CON_2H_4)_2 . H_2SO_4$ en $CON_2H_4 . H_2SO_4$.

De verbinding door HANTZSCH [1]) (vermoedelijk) gevonden, namelijk $CON_2H_4 . (H_2SO_4)_2$, treedt bij deze temperatuur niet op.

Deze onderzoekingen worden bij andere temperaturen en ook met andere zuren voortgezet.

Leiden, *Anorganisch Chemisch Laboratorium.*

Physiologie. — De Heer ZWAARDEMAKER biedt een mededeeling aan van den Heer J. W. LANGELAAN over: *„Onderzoekingen over de atonische spier II.”*

(Mede aangeboden door den Heer WERTHEIM SALOMONSON).

Deze onderzoekingen hebben ten doel den invloed na te gaan, welken de verandering van de temperatuur uitoefent op de lengte van de atonische spier.

De M. gastrocnemius van den kikvorsch werd wederom uit het lichaam genomen en opgehangen in een kleinen, eenvoudig geconstrueerden thermostaat. De temperatuur van den thermostaat werd geregeld door twee waterstroomen, een van hoogere en een van lagere temperatuur. Het kwikreservoir van een thermometer, in tiende graden Celsius verdeeld, bevond zich in den thermostaat vlak naast de spier. De spier en de thermometer werden bevochtigd door een 0.8 °/₀ oplossing van ClNa. Een dun laagje vocht bleef capillair hangen tusschen de spier en het kwikreservoir van den thermometer, zoodat een samenhangende vochtmantel de spier en het reservoir omgaf. De spier was bevestigd aan een lengte-schrijver, welke de lengte van de spier registreerde op een draaienden cylinder;

[1]) HANTZSCH. Z. für ph. Ch. 61, 280, 299 (1908).

tevens registreerde ik den tijd en noteerde van minuut tot minuut de temperatuur aangegeven door den thermometer. De curven, welke op deze wijze ontstaan, zijn door bemiddeling van den tijd, lengte-temperatuurdiagrammen. De eenheden, welke ik gebruikte, waren een graad Celsius als eenheid van temperatuur (T), een minuut als eenheid van tijd (τ) en een millimeter als eenheid van lengte (L). De vergrooting door den lengte-schrijver bedraagt 5,55, zoodat de werkelijke verandering in lengte verkregen wordt door de gemeten lengte door dit getal te deelen. In de lengte-temperatuurdiagrammen heb ik steeds gebruik gemaakt van de gemeten lengten zonder deze reductie tot werkelijke lengte-verandering toe te passen.

Het regime, dat ik bij deze proeven volgde, bestond steeds uit een zooveel mogelijk gelijkmatige verandering van de temperatuur. De inrichting van den thermostaat bleek echter te eenvoudig om dit geheel te verwezenlijken. De invloed echter van de afwijkingen van het uniforme regime is over het grootste gedeelte van de lengte-temperatuurcurve gering en bovendien waren er in de inrichting der proeven enkele compensatorische factoren, zoodat de afwijkingen van het gelijkmatig regime weinig storend waren.

Het gevolg van de stijging van de temperatuur is een verkorting van de spier. Deze verkorting verloopt trapsgewijze, in dier voege, dat stijgende temperatuur gepaard gaat met toenemende verkorting totdat een eerste plateau is bereikt. Vervolgens blijft de lengte van de spier constant, of treedt er een geringe verlenging op bij stijgende temperatuur. Een tweede en een derde verkorting, van elkaar gescheiden door een plateau, volgen op deze eerste verkorting bij stijgende temperatuur. Het eerste plateau treedt op bij een temperatuur gelegen tusschen 45° en 50°. Gedurende de eerste thermische verkortingsphase treden er duidelijk waarneembare veranderingen op in de spiersubstantie. De spier wordt gaandeweg vaster, geelachtig wit en ondoorschijnend. Deze verandering ontwikkelt zich geleidelijk, zoodat het moeilijk is het oogenblik aan te geven waarop zij begint, doch het is hoofdzakelijk in de nabijheid van het eerste plateau dat deze coagulatie van de spiersubstantie plaats grijpt.

Figuur 1 geeft het lengte-temperatuurdiagram weer van Exp. N°. 1, d. 18/2 /06. De spier is in dit geval belast met 14,9 gram en voor den aanvang van de proef zijn met deze belasting tien cyclische variaties uitgevoerd teneinde de spier van hare narekking te ontdoen. De stijging van de temperatuur is gemiddeld 0.3° per minuut. De thermische verkorting van de spier begint tusschen 25.4° en 27° en het eerste plateau wordt bereikt bij 44.7°. De verkorting bedraagt op dat oogenblik 21.5°/₀ der aanvankelijke lengte. Het lengte-

temperatuurdiagram is een duidelijk *S*-vormig gebogen lijn. De krommingen van de lijn nemen af naarmate de snelheid toeneemt

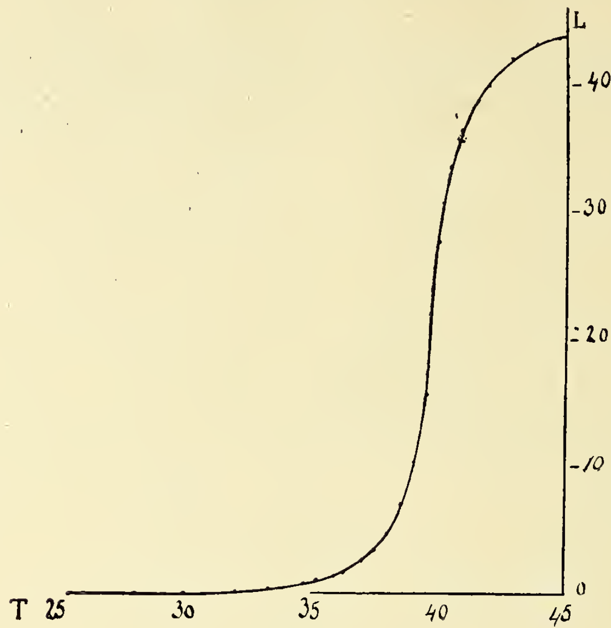


Fig. 1.

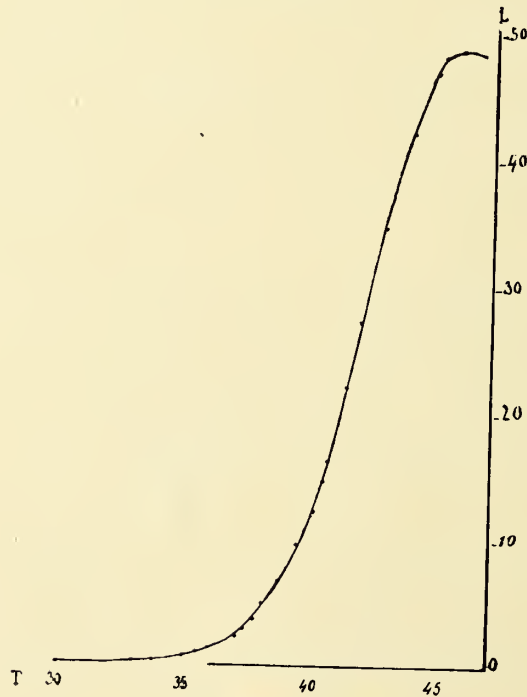


Fig. 2.

waarmede de temperatuur stijgt. Hierdoor ontstaan meer steil verloopende, zeer vlakke, *S*-vormig gekromde lijnen. Figuur 2 (Exp. N°. 2, d. 22/12 /05) geeft hiervan een voorbeeld. De gemiddelde stijging van de temperatuur bedroeg in dit experiment 0.6° per minuut. De belasting van de spier is wederom 14.9 gram en kort voor den aanvang van de proef werden met deze belasting tweemaal tien cyclische variaties uitgevoerd. De thermische verkorting begint tusschen 27.9° en 29.9° en bereikt haar eerste maximum bij 45,7°, op dat oogenblik bedraagt de verkorting 26°/₀ der aanvankelijke lengte.

De grootheden, welke in het thermisch verkortingsproces van belang zijn, heb ik voor tien experimenten tabellarisch samengesteld en vervolgens uit deze getallen het arithmetisch gemiddeld bepaald. Als resultaat vind ik, dat de thermische verkorting gemiddeld begint tusschen 28.5° en 29.5, dat het eerste plateau bereikt wordt bij 46° en dat de gemiddelde verkorting ongeveer 26.5°/₀ der oorspronkelijke lengte bedraagt.

In enkele experimenten heb ik het verschijnsel waargenomen beschreven door Brodie en Richardson (Journ. of Physiol. Vol. XXI, 1897). Zij vonden dat bij temperaturen lager dan die, waarbij de thermische verkorting begint, de thermische verkortingscoefficient van de spier negatief is, m. a. w. dat de spier aanvankelijk langer wordt bij stijgende temperatuur. Dit verschijnsel zag ik enkele keeren in de omgeving van 20°, doch de omstandigheden waaronder dit verschijnsel optrad doen mij vermoeden, dat de stijgende temperatuur de elastische narekking weer in gang zette. In al de gevallen echter, waarin ik door cyclische variaties van de belasting voor den aanvang van het experiment, de elastische narekking elimineerde, trad dit verschijnsel niet op. Wel zag ik in die gevallen zeer kleine schommelingen om den evenwichtsstand, doch geen thermische verlenging.

Het is nu mogelijk voor een interval van temperatuur van ongeveer 10° af tot de temperatuur waarbij de thermische verkorting begint, de bovengrens aan te geven van den thermischen verkortingscoëfficient, welke de spier in geen geval overschrijdt. Verstaat men onder thermischen verkortingscoefficient, de verandering in lengte van de spier in mM. per graad verandering van temperatuur en deze grootheid berekend per cM. lengte van de spier, zoo vind ik:

$\frac{\Delta L}{\Delta T} \times \frac{1}{l} \leqq 74 \times 10^{-5}$ voor het interval 12°—27° (Exp. N° 1, d. 18/II/06).

„ $\leqq 60 \times 10^{-5}$ „ „ „ 12.4°—22.7° (Exp. N° 7, d. 1/II/06).

„ $\leqq 84 \times 10^{-5}$ „ „ „ 9.8°—25.3° (Exp. N° 10, d. 12/II/06).

Het regime der volgende groep van experimenten is eenigszins anders. Gedurende het thermische verkortingsinterval heb ik de spier onderworpen aan enkele cyclische variaties van de temperatuur. De spier werd belast met 8.9 gram en bereikte na 30 minuten een

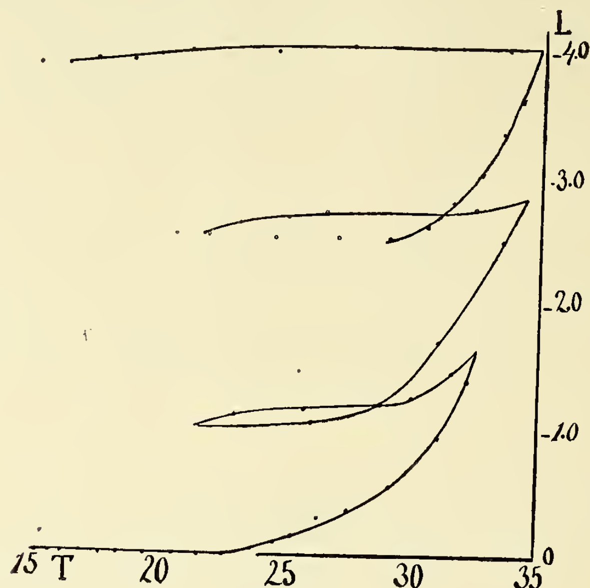


Fig. 3.

schijnbaren evenwichtstoestand. Figuur 3 stelt het lengte-temperatuur-diagram voor van dit experiment (Exp. N° 7, d. 1/II/06). De temperatuur stijgt aanvankelijk van 12.4° tot 32.5° met een gemiddelde toeneming van 0.48° per minuut. Een verkortingscurve beantwoordt aan deze eerste stijging van de temperatuur. Vervolgens neemt de temperatuur af van 32.5° tot 21.5° met een gemiddelde daling van 1.37° per minuut. Bij dalende temperatuur neemt de lengte van de spier wederom toe. De verlengingscurve is duidelijk S-vormig gebogen en ligt in haar geheel boven de onmiddellijk voorafgaande verkortingscurve. De voorafgaande stijging van de temperatuur tot 32.5° heeft dus een verkorting van de spier veroorzaakt, welke bij dalende temperatuur niet geheel teruggewonnen wordt. De spier heeft derhalve een blijvende thermische verkorting ervaren. Een interval van stijgende temperatuur volgt op deze eerste daling; de temperatuur neemt toe van 21.5° tot 33.5°, d. i. gemiddeld met 1.38 per minuut. Hierop volgt wederom een daling tot 20.5° met een gemiddelde afneming van 1.86° per minuut. Gedurende dezen cyclus herhaalt zich hetgeen waargenomen werd tijdens den eersten cyclus. De verlengingscurve is wederom S-vormig gebogen, doch vooral het aanvangsgedeelte verloopt veel vlakker. Een nieuwe stijging van de

temperatuur van 20.5° tot 34.4° met een gemiddelde stijging van 1.40° per minuut volgt op deze daling.

De tweede lis van de curve, welke aan deze daling en stijging

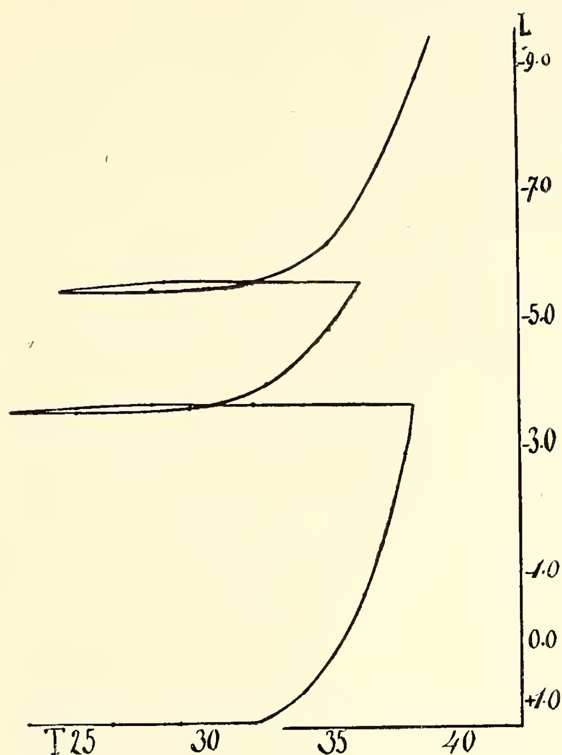


Fig. 4.

van de temperatuur beantwoordt, vertoont een eigenaardigheid. Nadat de temperatuur gedaald is tot 21.7° blijft de lengte van de spier constant niettegenstaande de temperatuur zinkt tot 20.5°. Dit is niet anders dan het reeds waargenomen verschijnsel, dat de thermische verkorting voor een deel blijvende is en niet teruggewonnen kan worden. Bij 21.7° heeft de spier klaarblijkelijk reeds het renversabele deel der verkorting weergegeven. Bij de nu volgende toeneming van de temperatuur blijft de spier aanvankelijk constant van lengte tot een temperatuur van 29° bereikt is en vanaf deze temperatuur verkort de spier zich wederom regelmatig. Een stuk van de tweede lis is derhalve niet te realiseeren. Dit is een gevolg hiervan, dat de vorm van de verkortingscurve niet uitsluitend bepaald wordt door de temperatuur, doch tevens door de structuur van de spier.

Ten slotte volgt op de stijging van de temperatuur een interval van dalende temperatuur, hetwelk zich uitstrekt van 34.4° tot 15° met een gemiddelde daling van 1.76° per minuut. De verlengings-

curve, welke hieraan beantwoordt, is uiterst vlak, niet meer S-vormig gebogen en nagenoeg horizontaal. Hieruit volgt, dat bij stijgende temperatuur het gedeelte der thermische verkorting dat teruggewonnen kan worden, steeds kleiner wordt.

Figuur 4 (Exp. N°. 8, d. 5/II/06) bevestigt dit. De omkeerpunten van stijgende tot dalende temperatuur liggen hier hooger. In overeenstemming daarmede zijn de lissen uiterst vlak, terwijl de verlengingscurven nagenoeg horizontaal verloopen.

Trekt men in de lengte-temperatuurdiagrammen voorgesteld door figuur 3 en 4 een verticale lijn, welke de curve treft, dan snijdt deze rechte lijn, in het algemeen, de curve in meerdere punten; ditzelfde is het geval indien men in het diagram een horizontale lijn trekt. Hiernit volgt, dat de lengte van de spier bij een bepaalde belasting niet geheel bepaald wordt door de temperatuur van de spier op een zeker oogenblik, en omgekeerd, dat aan een bepaalde lengte verschillende temperaturen van de spier kunnen beantwoorden. Het is derhalve niet alleen de temperatuur van de spier op een zeker oogenblik welke de lengte van de atonische spier bepaalt, doch tevens de wijze waarop de spier tot deze temperatuur gebracht is. De atonische spier vertoont derhalve thermische hysteresis.

Physiologie. — De Heer Hamburger biedt een mededeeling aan: „*Over den invloed van onderhuidsche terpentijninjectie op de chemotaxis op ver verwijderde plaatsen.*" Naar proeven van den Heer J. Buitenhuis.

Bij een vorige gelegenheid werd de aandacht gevestigd op den gunstigen invloed, dien geringe hoeveelheden terpentijn op de snelheid der phagocytose uitoefenen[1]). In een verdunning van 1 : 100.000 constateerde men een toeneming van 24.7 °/₀ en in een verdunning van 1 : 500.000 nog van 16 °/₀.

Elders[2]) hebben wij er op gewezen, dat deze uitkomst met tal van klinische ervaringen in overeenstemming is. Zoo heeft b.v. de gynaekoloog Fochier uit Lyon terpentijn met goed gevolg aangewend bij de bestrijding van puerperaalkoorts. Tot dit doel spuit hij terpentijn

[1]) Hamburger, de Haan en Bubanovic: Over den invloed van Jodoform, Chloroform en andere in vet oplossende stoffen op de Phagocytose. Verslag d. Vergad. v. 28 Jan. 1911, p. 913.

[2]) Hamburger: Physikalisch-chemische Untersuchungen über Phagozyten. Ihre Bedeutung vom allgemein biologischen und pathologischen Gesichtspunkt. Wiesbaden, J. F. Bergmann, 1912, p. 159.

onder de huid in, waardoor op die plaats een absces optreedt en men de koorts spoedig ziet verdwijnen.

Fochier meent, dat dit absces de schadelijke stoffen, die de koorts veroorzaken, tot zich trekt en dan onwerkzaam maakt. Hij spreekt van een "Abscès de fixation".

In veeartsenijkundige kringen heeft deze therapie groote geestdrift verwekt. De croupeuse pneumonie van paarden behandelt men thans hoofdzakelijk en met succes door terpentijninjecties. Zoo heeft ook in de veeartsenijkundige kliniek te Utrecht J. J. Wester uitnemende resultaten gekregen.

Hij betwijfelt echter en terecht, of men het recht heeft hier aan een "absces de fixation" te denken. Een ernstige grond is voor deze hypothese niet aan te voeren. Eerder is hij daarom geneigd de gunstige werking toe te schrijven aan een verbetering der hartswerking.

Het schijnt mij niet onmogelijk, dat deze invloed hier een rol speelt. Doch zeker is het niet de eenige invloed, want in Denemarken past men dezelfde therapie met uitstekend gevolg toe bij chronische mastitis van het rund.

En bij deze ziekte komt een verbetering der hartswerking, zooals die bij croupeuse pneumonie dikwijls noodig is, niet in beschouwing.

Wij hebben ons daarom afgevraagd, of de gunstige werking van terpentijn niet aldus te verklaren is, dat deze substantie van de injectieplaats uit als een zwakke oplossing in de circulatie komt en dan o.a. ook in de ziektehaarden de phagocytose versnelt en daardoor het genezingsproces bevordert.

Het is echter uit een technisch oogpunt zeer moeilijk om in een ontstekingshaard den graad der phagocytose te bepalen en aldus een eventueele verhooging van de activiteit der phagocyten vast te stellen. *Wel scheen ons dit mogelijk door chemotactische proeven.*

Tot dit doel werden gelijk vroeger voor het Calcium, twee methoden toegepast [1]).

De eerste methode bestond daarin, dat onder de huid van een der achterpooten van een konijn aan de binnenvlakte van de dij, capillaire buisjes werden gebracht, gevuld met een extract van bacterium-coli in keukenzoutoplossing. Deze extracten waren bovendien bedeeld met een spoor terpentijn.

Aan den anderen achterpoot werden op dezelfde plaats dezelfde buisjes gebracht met gelijken inhoud, doch zonder terpentijn.

Na 20 uren werden de leukocytenkolommetjes gemeten, die door chemotaxis in de kapillaire buisjes waren gedrongen. Zoo kon men

[1]) Vergl. Hamburger. De invloed van geringe hoeveelheid Calcium op de beweging der phagocyten. Versl. v. d. Vergad. van 28 Mei 1910.

dus zien of en zoo ja, in welke mate de terpentijn de chemotaxis en dus de activiteit der phagocyten had bevorderd.

De tweede methode bestond daarin, dat bij eenige konijnen 0.3 cc. terpentijn onder de borsthuid werd gespoten en nagegaan of in de kapillaire buisjes met coliextract een grootere hoeveelheid leukocyten was binnengedrongen, dan wanneer bij dezelfde konijnen in plaats van 0.3 cc. terpentijn een even groote hoeveelheid keukenzoutoplossing was ingespoten.

Laten we, alvorens de resultaten over den invloed van terpentijn mede te deelen, beginnen met een proevenreeks te vermelden, die diende om de mate der nauwkeurigheid der methode nog eens vast te stellen. By 4 konijnen worden links en rechts kapillaire buisjes onder de huid van den poot gebracht. De buisjes zijn gevuld met hetzelfde extract van colibacteriën in NaCl 0,9 %.

De volgende tabel zal zonder nadere verklaring duidelijk zijn.

TABEL I.

Invloed van extract van Colibacteriën op de chemotaxis.

		Linker poot. Extract van Colibacteriën in 0.9% NaCl	Rechter poot. Extract van Colibacteriën in 0.9% NaCl	
Konijn 1	Som van 4 leukocytenzuiltjes na 2 uur	4.1 mm	4.5 mm	+ 0.4
„ 2	„	6.3 „	5.5 „	— 0.8
„ 3	„	5.6 „	5.5 „	— 0.1
„ 4	„	5.6 „	5.2 „	— 0.4

Deze tabel leert, dat de grootste afwijking 0.8 bedraagt, terwijl de afwijking bij alle 4 konijnen te samen slechts tot 0,9 mm. klimt.

Eerste Methode.

Onder die omstandigheden kon thans worden nagegaan, in hoeverre toevoeging van terpentijn aan het extract van B. Coli in NaCl-oplossing invloed zou uitoefenen op den graad der chemotaxis. [1])

Tot dit doel werden kapillaire buisjes bedeeld met extract van bacteriumcoli in NaCl 0,9 %, waarin 1:100.000 terpentijn was opgelost.

[1]) De techniek was nagenoeg dezelfde als die welke wij beschreven in Virchow's Archiv B. CLVI S. 329, 1899 en in „Physik. Chemische Untersuchungen über Phagozyten". Bergmann 1912. S. 94 ff. Slechts werd in plaats van kurk, paraffine gebruikt om de capillaire buisjes vast te houden.

Bij ieder konijn werden aan de eene zijde 4 kapillaire buisjes met, en aan de andere zijde 4 buisjes zonder terpentijn onder de huid van den poot gelegd. Na 20 uren werden ze verwijderd en werd de hoogte der leukocytenkolommetjes onderzocht.

Tabel II brengt de resultaten van deze proef.

TABEL II.

Invloed van extract van Colibacteriën op de chemotaxis.

		Linker poot. Colibacteriënextract in 0.9% NaCl	Rechter poot. Colibacteriënextract in 0.9% NaCl + 1 : 100.000 terpentijn	
Konijn 5	Som van 4 leucocytenzuiltjes na 20 uur	4.8 mm	4.6 mm	— 0.2
„ 6	„	3.2 „	4.8 „	+ 1.6
„ 7	„	4.— „	5.1 „	+ 1.1
„ 8	„	4.8 „	6.4 „	+ 1.6
„ 9	„	4.1 „	5.2 „	+ 1.1
„ 10	„	6.9 „	7.1 „	+ 0.2
„ 11	„	2.2 „	3.1 „	+ 0.9

Bij 6 van de 7 experimenten dus heeft terpentijn in een concentratie van 1 : 100.000 een gunstigen invloed op de chemotaxis uitgeoefend.

Om na te gaan of konijn 5 een uitzondering maakte op den regel, dan wel of hier een fout in de proefneming aanwezig was, werd bij dit zelfde konijn het experiment nog eens herhaald en wel op dezelfde plaatsen. Daarbij bleek toen, dat de cijfers werden resp. 5,1 en 6.8. Ook hier is dus weer een vermeerdering van de chemotaxis geconstateerd.

Wij laten thans een proef volgen met een zwakkere terpentijnoplossing, n.l. met terpentijn 1 : 500.000. (Zie tabel p. 584).

Gelijk de uitkomsten leeren, heeft toevoeging van terpentijn 1 : 500.000 *nog een veel gunstiger invloed op de chemotaxis uitgeoefend dan terpentijn* 1 : 100.000.

Wij kunnen met de vermelding van deze proeven hier volstaan. Elders [1]) zullen deze uitvoeriger worden medegedeeld.

---

[1]) In het proefschrift (Bern) van den Heer J. Buitenhuis.

TABEL III.

Invloed van extract van B. coli op de chemotaxis.

		Linker poot. Extract van bacterium-coli in 0.9% NaCl	Rechter poot. Extract van bacterium-coli in 0.9% NaCl + 1:500.000 terpentijn	
Konijn 12	Som van 4 leukocytenzuiltjes na 20 uur	4.9 mm	6.4 mm	+ 1.5
„ 13	„	4.5 „	7 „	+ 2.5
„ 14	„	4.2 „	5.8 „	+ 1.6
„ 15	„	3.6 „	5.4 „	+ 1.8
„ 16	„	4.4 „	4.8 „	+ 0.4
„ 17	„	6.1 „	8.1 „	+ 2
„ 18	„	6.2 „	7.4 „	+ 1.2

Tweede Methode.

Gelijk gezegd, bestond de tweede methode van onderzoek daarin, dat terpentijn subcutaan werd ingespoten in de onderborst om deze stof aldus in de gelegenheid te stellen zich langs de bloedbaan door het lichaam te verspreiden en ook in de lymph van den achterpoot over te gaan, waar zich de buisjes met extract van bacteriën in NaCl 0,9 % zouden bevinden. Gelijk het experiment leerde, geschiedde de overgang van de terpentijn in het lichaam langzaam. Want toen na 7 dagen de plaats van injectie werd geopend riekte de slijmige massa, die zich ontledigde nog sterk naar terpentijn. Terpentijn lost trouwens in waterige vloeistoffen moeilijk op.

Aangezien bij verschillende konijnen de chemotactische werking niet dezelfde is, werd bij ieder vastgesteld, hoe lang de kolommetjes waren, zonder dat iets was ingespoten.

Was dit vastgesteld, dan werd bij de helft van de konijnen 0,3 ccm. terpentijn onder de borst gespoten en bij de andere helft, ter contrôle 0,3 ccm. NaCl oplossing 0,9 %.

Vijf à zes uren na de inspuiting, werden nu de kapillaire buisjes onder de huid gebracht en na 20 uur verwijderd.

De volgende tabel geeft een overzicht der verkregen resultaten. (Zie p. 585).

Vergelijkt men nu de som der verschillen van 2, 4, 6, 8 en 10, welke + **6,1** mM. bedraagt, met de som der verschillen van 1, 3, 5, 7 en 9, welke — **0,1** bedraagt, *dan blijkt, dat de onderhuidsche inspuiting van terpentijn de chemotaxis duidelijk heeft bevorderd.*

TABEL IV.

Invloed van de onderhuidsche inspuiting van terpentijn op de Chemotaxis.

	Lengte van 4 leukocytenzuiltjes		
	Linker Poot. Vóór de inspuiting van NaCl of terpentijn	Rechter Poot. Na de inspuiting van 0.3 cc. terpentijn of NaCl 0.9%	Verschil
Konijn 1	6.6 mm	Terpentijn 7.4 „	+ 1.8 (Terpent.)
„ 2	6.6 „	NaCl 5.7 „	— 0.9 (NaCl)
„ 3	6.3 „	NaCl 5.9 „	— 0.4 (NaCl)
„ 4	5.8 „	Terpentijn 5.8 „	0 (Terpent.)
„ 5	4.8 „	NaCl 5.5 „	+ 0.7 (NaCl)
„ 6	6 „	Terpentijn 7.2 „	+ 1.2 (Terpent.)
„ 7	5.1 „	NaCl 6.4 „	+ 1.3 (NaCl)
„ 8	4.4 „	Terpentijn 7.1 „	+ 2.7 (Terpent.)
„ 9	4.9 „	NaCl 4.3 „	— 0.6 (NaCl)
„ 10	5.8 „	Terpentijn 6.2 mm	+ 0.4 (Terpent.)

Men moet dus concludeeren, dat overeenkomstig onze hypothese, terpentijn uit de plaats van injectie langzamerhand is weggevoerd naar verschillende deelen van het lichaam, dus ook naar de bloedvaten van den poot, waar de lymph met terpentijn bedeeld werd en een gunstigen invloed op de chemotaxis uitoefende.

Herhaalde injectie van terpentijn in verdunde oplossing.

Was deze voorstelling juist, dan liet zich verwachten, dat inspuiting van terpentijn in verdunde oplossing, en eenige malen herhaald, eveneens bevordering der chemotaxis zou moeten ten gevolge hebben.

Daarmede zou dan tevens bewezen zijn, dat, bij de gunstige therapeutische werking van de terpentijn, voor het begrip „abscès de fixation" in het geheel geen plaats meer is. Tevens zou daardoor de toepassing van de terpentijn in de menschelijke pathologie zeer bevorderd kunnen worden, want niettegenstaande het succes, dat Fochier verkreeg en anderen na hem, bekend is het, dat men de onderhuidsche inspuiting zoo mogelijk achterwege laat, omdat het daardoor ontstane (steriele) absces zoo bijzonder pijnlijk is. Trouwens wanneer men ziet, hoe, nadat het absces eenige dagen heeft

bestaan, de nog naar terpentijn riekende massa, die men ontledigt, slijmig is, dan merkt men eerst, welk een destructie de terpentijn daar heeft teweeggebracht.

Wij onderzochten dus of niet eveneens bevordering der chemotaxis zou kunnen verkregen worden, door in plaats van zuivere terpentijn een oplossing in NaCl 0.9 °/₀ in een concentratie van 1 : 10.000 onderhuidsch in te spuiten.

Voorloopige proeven hebben nu inderdaad geleerd dat de invloed daarvan op de chemotaxis gunstig is. Aanzienlijk bleek deze echter niet te zijn.

Hoogstwaarschijnlijk is dit toe te schrijven aan de ondoelmatige wijze, waarop de proeven werden verricht. Vooreerst werd te weinig ingespoten, nl. slechts 5 maal 5 cc. eener terpentijnoplossing van 1 : 10.000, dat is dus in het geheel 0.0025 cc. terpentijn. Maar vooral verliep tusschen de inspuitingen te veel tijd, zoodat de geïnjicieerde terpentijn alle gelegenheid had om in te groote hoeveelheid door de nieren te worden afgescheiden, terwijl bij de inspuitingswijze van Fochier een depot van terpentijn wordt geschapen van waaruit continueel terpentijn aan de circulatie wordt afgestaan.

Bij volgende proefnemingen, die wegens gebrek aan tijd tot nu toe niet konden plaats hebben, zal op bovengenoemde overwegingen gelet worden.

Intusschen mag, in afwachting eener meer doelmatige techniek der terpentijninjecties, waardoor de toepassing bij den mensch aanzienlijk zal kunnen toenemen, uit de medegedeelde proeven reeds nu geconcludeerd worden, dat terpentijninspuiting ook op ver verwijderde plaatsen de chemotaxis bevordert. Verder mag men uit die grootere beweeglijkheid der phagocyten, die immers ook aan de verbetering der chemotaxis ten grondslag ligt, besluiten, dat op die plaatsen tevens de phagocytose zal versneld worden.

Groningen, November. *Physiologisch Laboratorium.*

Natuurkunde. — De Heer Lorentz biedt eene mededeeling aan van den Heer P. Ehrenfest: „*Een mechanisch theorema van* Boltzmann *en zijne betrekking tot de quantentheorie*”.

(Mede aangeboden door den Heer Kamerlingh Onnes).

Drukt men zwarte of ook niet-zwarte straling omkeerbaar adiabatisch samen door samendrukking van een volkomen spiegelend omhulsel, dan geschiedt, zooals men weet, het volgende: Het trillingsgetal ν_p en de energie E_p van elk der hoofdtrillingswijzen der holte nemen gedurende de samendrukking toe en wel zoo, dat

$$\delta\left(\frac{E_p}{v_p}\right) = 0 \qquad (p = 1, 2, \ldots, \infty) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wordt voor elk der oneindig vele hoofdtrillingswijzen.

Betrekking (1) is van fundamenteel belang voor de zuiver *thermodynamische* afleiding der verschuivingswet van WIEN, en ze is dat eveneens voor iedere statistische stralingstheorie, die in overeenstemming wil blijven met de tweede hoofdwet der thermodynamica [1]. In het bijzonder is ze ook de grondslag van PLANCK's aanname der energietrappen: [2])

$$\frac{\varepsilon}{v} = 0, h, 2h, \ldots . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

In den laatsten tijd voert men PLANCK's onderstelling (2) van het oorspronkelijke gebied (Energieïnhoud van sinusvormig trillende stelsels) in een zich snel vergrootend gebied in. Natuurlijk tastenderwijze. Er rijzen twee vragen:

1. Blijft er bij den overgang van sinusvormig trillende stelsels (waarbij de beweging beheerscht wordt door lineaire differentiaalvergelijkingen met constante coëfficiënten) tot algemeene stelsels eene aan vergelijking (1) analoge „*adiabatenstelling*" bestaan?

2. Zoo ja, — hoe laat zij zich heuristisch toepassen, wanneer men PLANCK's aanname (2) tot niet-sinusvormig trillende stelsels uitbreidt?

Op de eerste vraag luidt het antwoord: ja! Bij het zoeken naar de uitbreiding der adiabatenstelling (1) bemerkte ik, dat eene zoodanige uitbreiding, en wel eene verrassend verstrekkende, onmiddellijk volgt uit eene mechanische stelling, die BOLTZMANN en CLAUSIUS onafhankelijk van elkaar gevonden hebben (zie § 1).

De tweede vraag kan ik voorloopig slechts beantwoorden door een voorbeeld aan te geven (§ 3). De moeilijkheden, die zich in het algemeen hierbij voordoen — juist op de onaangenaamste (§ 4) werd

---

[1]) P. EHRENFEST. Welche Züge der Lichtquantenhypothese spielen in der Theorie der Wärmestrahlung eine wesentliche Rolle? Ann. d. Phys. **36** (1911) p. 91; § 5.

[2]) Ter opheldering: energietrappen b.v. van den vorm

$$\frac{\varepsilon}{v^2} = 0, h, 2h, \ldots .$$

zouden leiden tot een tegenspraak met de tweede hoofdwet. PLANCK geraakte, zooals men weet, tot (2), doordat hij eerst algemeen met de aanname

$$\varepsilon = 0 \;,\; f(v) \;,\; 2f(v) \;,\; 3f(v), \ldots .$$

zijne combinatorische berekening verrichtte en daarna den vorm van $f(v)$ bepaalde uit den eisch, dat de langs combinatorischen weg gevonden stralingsformule zal voldoen aan de verschuivingswet van WIEN. Zoo paste hij *implicite* zijne energietrappen tegelijk aan betrekking (1) en aan de tweede hoofdwet aan.

ik in een gesprek door den Heer EINSTEIN opmerkzaam gemaakt — heb ik in § 2, 3, 4 blootgelegd, zonder ze uit den weg te kunnen ruimen.

Nog ligt eene bedenking tegen het geheel voor de hand, nl.: het heeft geen zin — kan men zeggen — eene stelling, die onder vooropstelling der mechanische vergelijkingen wordt afgeleid, te combineeren met de antimechanische quantenhypothese. Antwoord: De verschuivingswet van WIEN geeft ons hoop, dat resultaten, die zich uit de klassieke mechanica en electrodynamica door de beschouwing van *makroskopisch-adiabatische* processen laten afleiden, ook in eene toekomstige „quantenmechanica" zullen blijven gelden.

§ 1. Laten $q_1, \ldots, q_n$ de coördinaten van een mechanisch systeem zijn. De potentiëele energie Φ moge, behalve van de coördinaten q, ook nog van zekere „langzaam veranderlijke parameters" $r_1, r_2, \ldots$ afhangen. De kinetische energie T van het stelsel zij eene homogene, kwadratische functie der snelheden $\dot{q}_1$ en bevatte in hare coëfficiënten behalve de q's eventueel ook nog de r's.

Verder bezitte het systeem de volgende eigenschappen: Bij vaste, maar willekeurig gekozen, waarden der parameters $r_1, r_2, \ldots$ zijn alle bewegingen van het systeem *periodiek*, onverschillig met welke beginphase $(q_1, \ldots, q_n, p_1, \ldots, p_n)$ het stelsel begint. De periode P zal in het algemeen niet alleen van de waarden van $r_1, r_2, \ldots$ afhangen, maar ook van de phase (q_0, p_0), waarmede het stelsel begint.

Door *oneindig langzame* verandering der parameters $r_1, r_2, \ldots$ kan men iedere oorspronkelijke beweging (A) van het stelsel in eene andere (B) doen overgaan. Deze bijzondere wijze van beïnvloeding van het stelsel heete „adiabatische beïnvloeding" der beweging.

Duidt men nu nog de respectievelijke *perioden* der beweging door P_A en P_B aan, of hare reciproke waarden (de „*frequentie's*") door ν_A en ν_B, en voorts het *tijdsgemiddelde der kinetische energie* door $\overline{T}_A$ en $\overline{T}_B$, dan geldt

$$\left(\frac{\overline{T}}{\nu}\right)_A = \left(\frac{\overline{T}}{\nu}\right)_B \quad \ldots \ldots \ldots \quad (I)$$

Bij adiabatische beïnvloeding van een periodiek-stelsel blijft het quotient van het tijdsgemiddelde der kinetische energie en van de frequentie onveranderd (adiabatenstelling).

Duidt δ' eene infinitesimale adiabatische verandering, P de oorspronkelijke periode aan, dan is

$$\delta'\left(\frac{\overline{T}}{\nu}\right) = \delta' \int_0^P dt \,.\, T = 0 \quad \ldots \ldots \quad (II)$$

De werking, over eene periode berekend, blijft bij adiabatische

beïnvloeding constant). De laatste bewering is niets anders, dan een *bijzonder geval* van de stelling van BOLTZMANN, CLAUSIUS en SZILY, waarvan men de afleiding en formuleering kan vinden in BOLTZMANN's „Vorlesungen über Mechanik", Bnd II, § 48. [1])

§ 2. *Opmerkingen.*

a. In het geval, dat in het systeem in het geheel geene potentiëele energie voorhanden is, of de gemiddelde potentiëele energie in eene vaste verhouding staat tot de kinetische [2]), geldt tegelijk met betrekking (*II*) ook de betrekking

$$\delta'\left(\frac{E}{\nu}\right) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II')$$

(vergelijk betrekking (1) bij sinusvormig trillende stelsels). Maar het dient opgemerkt te worden, dat (*II'*) slechts in zulke bijzondere gevallen geldt, en niet zoo algemeen als (*II*).

b. Eene doelmatige uitbreiding van stelling (*I*) op *niet*-periodieke bewegingen ware zeer gewenscht. Dat zij niet zonder meer mogelijk is, volgt weer onmiddellijk uit oude onderzoekingen van BOLTZMANN [3]). Den weg, dien BOLTZMANN koos, om zijne stelling tot niet-periodieke systemen uit te breiden [4]), wil ik liever niet inslaan, daar hij in zijn wezen berust op de onaanneembare [5]) ergodenhypothese.

c. Bijgeval de adiabatische beïnvloeding tot zekere singuliere bewegingen leidt, bij welke eene periodieke beweging zich in twee of meer van elkaar gescheiden bewegingen begint „af te snoeren", moet bewering (II) dienovereenkomstig gewijzigd worden.

V o o r b e e l d [6]): Een punt bewege zich vrij van krachten in eene aan beide zijden gesloten buis heen en weer. In het midden der buis laat men oneindig langzaam een afstootend krachtveld ontstaan en aangroeien. Ten slotte komt er een oogenblik, waarop het punt met zijn voorraad van kinetische energie niet meer door dien „scheidswand" heen komen kan en het voortaan slechts in de eene helft der buis heen en weer loopt. Is dit krachtveld van oneindig kleine

---

1) Oorspronkelijke verhandelingen: L. BOLTZMANN, Wissensch. Abh. I. p. 23, p. 229. R. CLAUSIUS, Pogg. Ann. **142** p. 433. SZILY, Pogg. Ann. **145**.

2) Bij sinusvormig trillende stelsels is $\overline{\Phi} = \overline{T}$, indien men de potentiëele energie in den evenwichtsstand nul neemt.

3) L. BOLTZMANN, Ges. Abh. II p. 126 (1877); Vorles. üb. Mechanik II § 41.

4) Ges. Abh. III p. 132, 139, 153.

5) P. u. T. EHRENFEST Mathem. Encykl. IV. 32 § 10a (ROSENTHAL, Ann. d. Phys. (1913) p.

6) Dit voorbeeld heeft de Heer K. HERZFELD bij gelegenheid van een discussie ter sprake gebracht.

uitgebreidheid, dan is de kinetische energie der beweging aan het einde dezelfde, als in het begin; de frequentie daarentegen is tweemaal zoo groot, want de weg is gehalveerd. De oorspronkelijke beweging heeft zich dus gedurende de adiabatische beïnvloeding in twee gescheiden takken gesplitst.

§ 3. Een voorbeeld moge verduidelijken hoe de „Adiabatenstelling" I gebruikt kan worden. Dit voorbeeld betreft de uitbreiding der aanname (5) van PLANCK van sinusvormig trillende resonatoren tot roteerende dipolen.

Een vaste dipool zij zoó opgehangen, dat ze om de z-as vrij kan draaien. Evenwijdig met de x-as laat men een zeer sterk orienteerend veld werken. Wij beschouwen eerst oneindig kleine slingeringen van de dipool. De draaiïngshoek moge q heeten, het bijbehoorende moment (traagheidsmoment $\times$ hoeksnelheid) p, de frequentie der slingering ν_0. Volgens de aanname (2) van PLANCK kan het beeldpunt (q, p) van den zoodanigen dipool in het (q, p)-vlak nergens anders liggen dan op zekere ellipsen, die behooren bij de hoeveelheden energie $0, h\nu_0$, $2h\nu_0$, ... en waarvoor dus

$$\left(\frac{\bar{T}}{\nu}\right)_0 = 0, \quad \frac{h}{2}, \quad 2\frac{h}{2}, \ldots\ldots n\frac{h}{2}, \ldots\ldots \quad (3)$$

is. Immers men heeft (sinustrilling!):

$$\bar{T} = \frac{\varepsilon}{2} \quad (4)$$

Bij de waarde der energiè $\varepsilon = 0$ behooren de oneindig vele punten van rust en evenwicht:

$$p = 0 \qquad q = 0, \quad \pm 2\pi, \quad \pm 4\pi, \quad \pm 6\pi, \ldots$$

Bij de waarde $\varepsilon = nh\nu_0$ zekere congruente ellipsen, die deze punten (5) tot middelpunt hebben.

Wij beschouwen nu eene adiabatische beïnvloeding van eene zoodanige beginbeweging van den dipool door eene oneindig langzame verandering van het orienteerende krachtveld, en eventueel ook van het traagheidsmoment. Men kan op die wijze de oneindig kleine slingeringen in slingeringen van eindige amplitude omzetten, totdat eindelijk de dipool omslaat en rechts- of linksom begint te roteeren; in het begin nog merkbaar ongelijkmatig, ten slotte met constante rotatiesnelheid. Aan de hand van Fig 1 kan men zich de continue verandering der beweging duidelijk maken, speciaal ook den overgang door de singuliere beweging GH. Met een volledige slingering komt in den eindtoestand overeen een *dubbele* draaiing van den

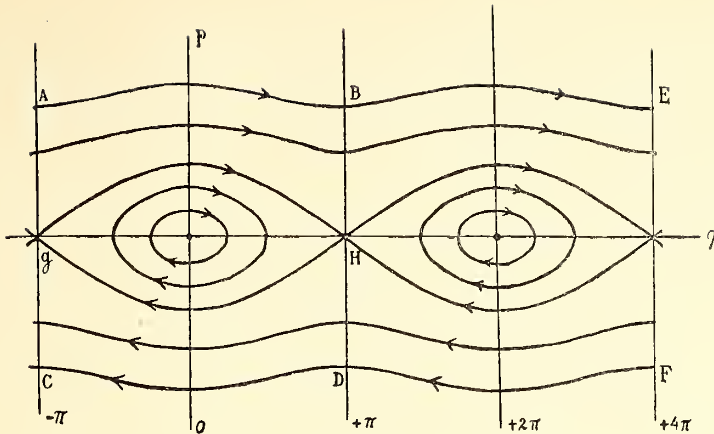


Fig. 1.

gelijkmatig roteerenden dipool $(0 \leq q \leq 4\pi) : ABE$. Wenscht men derhalve met behulp van de „*adiabatenstelling*" I de kinetische energie T_1 van de gelijkmatige rotatie af te leiden uit de gemiddelde kinetische energie T_0 van de oorspronkelijke slingerbeweging, dan moet men als overeenkomstige periode nemen den tijd

$$P_1 = \frac{4\pi}{\dot{q}_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

waar $\dot{q}_1$ de constante rotatiesnelheid van den dipool is; dus als overeenkomstige frequentie

$$\nu_1 = \frac{\dot{q}_1}{4\pi} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Dan heeft men volgens (7) (I) en (3)

$$\left(\frac{\overline{T}}{\nu}\right)_1 = \frac{4\pi T_1}{\dot{q}_1} = \left(\frac{\overline{T}}{\nu}\right)_0 = 0 \;,\; \frac{h}{2} \;,\; 2\frac{h}{2} \;,\; \ldots\; n\frac{h}{2} \;,\; \ldots \quad (8)$$

of ook, daar

$$T_1 = \frac{p_1 \dot{q}_1}{2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

$$p_1 = 0 \;,\; \pm \frac{h}{4\pi} \;,\; \pm 2\frac{h}{4\pi} \;,\; \ldots\; \pm n\frac{h}{4\pi} \;,\; \ldots \quad (10)^1)$$

[1]) In mijne verhandeling: „Bemerk. betreffs der specif. Wärme zweiatomiger Gase", Verh. d. deutsch. phys. Ges. **15** (1913) p. 453, heb ik bij vergissing geschreven

$$\nu_1 = \frac{\dot{q}_1}{2\pi} \qquad \text{dus} \qquad p_1 = \ldots \pm n\frac{h}{2\pi} \ldots$$

Dit heeft echter geen anderen invloed op de daar gegeven afleidingen dan dat men de ten slotte berekende numerieke waarde van het traagheidsmoment L van het waterstofmolekuul met 4 deelen moet.

Indien men voor een gelijkmatig roteerenden dipool andere waarden van p toeliet, zou men door omkeering van het beschrevene adiabatische proces tot sinusvormige trillingen kunnen geraken, waarvan de energie eene waarde heeft, die in strijd zou zijn met de aannamen (3) *en* (2) *van* PLANCK.

Heeft men N dipolen, en wenscht men bij gegeven totale-energie de „waarschijnlijkste" verdeeling der dipolen over de mogelijke bewegingsvormen (10) te berekenen, dan moet nog door eene *definitie* vastgesteld worden, welke gebieden in het (q,p)-vlak men dezelfde waarschijnlijkheid wil toekennen. Door de „adiabatische beïnvloeding" gaat elke afzonderlijke ellips van PLANCK in het (q,p)-vlak tenslotte over in een bepaald paar rechte lijnen van de lengte 2π, die symmetrisch aan beide zijden der q-as gelegen zijn. Als men bij de statistische behandeling van de sinusvorming trillende dipolen met PLANCK alle afzonderlijke ellipsen als gebieden van gelijke waarschijnlijkheid beschouwt, dan ligt het voor de hand nu bij de gelijkmatig roteerende dipolen de zooeven genoemde paren van lijnen als gebieden van gelijke waarschijnlijkheid te behandelen [1]) (Hypothese A). Hoe voor de hand liggend dit ook zijn moge, het is toch eene nieuwe hypothese. Kan deze niet vermeden worden?

Schijnbaar staat de volgende uitweg open: Men ga uit van N sinusvormig trillende dipolen (frequentie ν_0) die op de *waarschijnlijkste* manier over de ellipsen van PLANCK verspreid zijn. Nu passe men op alle polen tegelijk de bovenbeschrevene „adiabatische beïnvloeding" toe. Men krijgt dan ten slotte een geheel bepaalde verdeeling der N-dipolen over de verschillende bewegingsvormen (10). Deze verdeeling (verdeeling B) is echter eene *andere*, dan die, welke uit de hypothese A als de „waarschijnlijkste" volgt (verdeeling A). Moet men de verdeeling B voor de verdeeling-overeenkomende met den evenwichtstoestand houden, en dus de verdeeling A en de hypothese A verwerpen? De in de volgende § gegeven opmerkingen trachten aan te toonen, dat de verdeeling B *niet* als evenwichtsverdeeling kan beschouwd worden.

§ 4. Bij adiabatische samendrukking gaat zwarte straling over in zwarte straling, zoowel wanneer in het zich samentrekkend spiegelend omhulsel een "zwart korreltje" aanwezig is, als ook bij afwezigheid van een zoodanigen „katalysator". Anders zou men in strijd geraken

---

[1]) P. EHRENFEST. Bemerk. betreffs der specif. Wärme zweiatomiger Gase. Verh. d. deutschen phys. Ges. 15 (1913) p. 453.

met de tweede hoofdwet van de thermodynamica [1]). Heeft men in een vat met ruwe wanden N één-atomige molekulen, verdeeld volgens de wet van MAXWELL, en drukt men dit ideale gas samen door een oneindig langzame verschuiving der wanden van het vat, dan volgt de verdeeling aan het eind weer de wet van MAXWELL, zoowel wanneer de molekulen gedurende de samenpersing kunnen botsen, als wanneer zij elkander volkomen konden doordringen. Waarschijnlijk zijn er nog meer voorbeelden te vinden waarbij door eene „adiabatische beïnvloeding" van de afzonderlijke vrijheidsgraden uit een evenwichtstoestand een evenwichtstoestand ontstaat [2]). Maar in het algemeen is dat niet het geval: b.v. bij meeratomige molekulen, of bij eenatomige molekulen, waarop een uitwendig krachtveld werkt [3]).

Physiologie. — De Heer ZWAARDEMAKER biedt een mededeeling aan van den Heer EUGÈNE DUBOIS: *„De betrekking tusschen hersenmassa en lichaamsgrootte bij de Gewervelde Dieren."*

(Mede aangeboden door den Heer MAX WEBER).

Het ligt voor de hand, dat in het algemeen genomen, bij verschillende diersoorten, de relatieve hoeveelheid der hersenen eene maat moet zijn voor den graad der organisatie van het zenuwstelsel. Er zijn evenwel nog andere factoren die de hoeveelheid der hersenen bepalen. In de eerste plaats de grootte van het lichaam, maar dan vooral ook de leeftijd en de individueele afwijkingen, verder mogelijke afwijkingen door het leven buiten den natuurstaat.

Van deze factoren zijn de drie laatste gemakkelijk uit te sluiten, de leeftijd door alleen volwassen dieren voor vergelijking te kiezen, de individueele afwijkingen door gemiddelden te nemen of (hetgeen in sommige gevallen de voorkeur kan verdienen) door individuen te kiezen, welke de norm voorstellen. Dan blijft nog de factor der lichaamsgrootte over. Deze is niet uit te sluiten door eenvoudig de relatieve hersenhoeveelheid te berekenen. Sedert langen tijd weet men, dat aldus niet de gezochte maat voor de organisatie van het zenuwstelsel te vinden is, doch wanverhoudingen verkregen worden. Inderdaad komt dan de Mensch niet slechts lager dan sommige kleine Apen, maar zelfs beneden de Muis te staan. Deze laatste zou

---

1) M. PLANCK. Wärmtestrahlung II. Aufl. § 71.

2) De twee genoemde gevallen hebben dit gemeen, dat de druk alleen afhangt van de totale energie van het stelsel en niet van hare verdeeling over de verschillende vrijheidsgraden.

3) Op overeenkomstige wijze overtuigt men zich dat een canonisch ensemble van gassen na een adiabatische beïnvloeding in het algemeen *niet* meer canonisch blijft.

dan vier maal beter van hersenen voorzien zijn dan de Vale Rat en de Kat vijf maal beter dan de Tijger of de Leeuw.

Algemeen vindt men, niet slechts bij de Zoogdieren, doch bij alle Gewervelde Dieren, dat de kleine soorten, met betrekking tot het lichaamsgewicht, veel hersenen hebben.

Sluit men evenwel de bovengenoemde factoren, die invloed hebben op de hersengrootte, behalve de lichaamsgrootte, zooveel mogelijk uit, vergelijkt men dus in den natuurstaat genomen dieren, die systematisch, in levenswijs en in lichaamsvorm zoo dicht mogelijk bij elkander staan, echter zoo veel mogelijk in lichaamsgrootte verschillen, dan moet het mogelijk zijn, na te gaan in welke betrekking dan toch wel, als het niet eenvoudige evenredigheid is, de hersenhoeveelheid of -massa tot de grootte, het gewicht van het lichaam staat.

De noodige betrouwbare en met kritisch inzicht gekozen en toegelichte gegevens voor deze vergelijkingen waren een twintigtal jaren geleden zeldzaam. Dankbaar zij hier nogmaals herdacht, dat MAX WEBER als een der eersten den weg tot de behandeling van dit vraagstuk, althans voor zoover de Zoogdieren betreft, bereid heeft.[1])

De lichaamsgrootte blijft in ieder geval een zeer belangrijke factor, die mede de hoeveelheid der hersenen bepaalt, want de Leeuw bijv., bezit absoluut 7 maal zooveel hersenen als de Kat, de Vale Rat 6 maal zooveel als de Muis. Klaarblijkelijk is het hersengewicht toch functie (in mathematischen zin) van het lichaamsgewicht. Het zou kunnen zijn, dat, als de hersenhoeveelheid niet evenredig toeneemt met het volume van het lichaam, uitgedrukt door het gewicht, dit wel het geval is ten opzichte van het oppervlak en de vlaktemaat in het algemeen, daar deze vlaktemaat als receptief vlak in passieven zin en als doorsnede der spieren, in actieven zin, met de bewegingskracht van het dier evenredig zijnde, de grootte zijner passieve en actieve betrekkingen tot de buitenwereld bepaalt, voor welke de hersenhoeveelheid eene maat kan zijn. Dan moesten bij in organisatie gelijkstaande, gelijkvormige, doch niet even groote dieren de hersenhoeveelheden toenemen als de $\frac{2}{3}$ macht of de macht 0.66 der lichaamsgewichten.

Ook zou de lengteafmeting bij die vergelijkbare Gewervelde Dieren van verschillende grootte de maat der hersenhoeveelheid kunnen zijn, wegens den segmentalen aanleg, en de beweging door hefboomen, evenredig met de lichaamslengte, van dezen dierenstam.

Eindelijk kan de grootte of de specificatie van eenig bepaald

[1]) Vooral in zijn „Vorstudien über das Hirngewicht der Säugethiere". Festschrift für Carl Gegenbaur. Leipzig 1896.

receptief (zintuig-)vlak de hoeveelheid der hersenen mede bepalen. Daar de eerstgenoemde op hare beurt (mathematische) functie moet zijn van de lichaamsgrootte der gelijkvormige, in organisatie gelijkstaande dieren, moet ook zij naar een bepaalde machtsverhouding van het lichaamsgewicht de hoeveelheid der hersenen mede kunnen bepalen.

Zoo onoplosbaar op het eerste gezicht het vraagstuk, dat door den titel dezer mededeeling wordt aangegeven, ook schijnt te zijn — daar geen orgaan samengestelder van bouw en voor ons nog meer duister in zijn werking is dan de hersenen —, aldus moet het voor oplossing vatbaar kunnen worden gemaakt. De *cephalisatie* althans van het zenuwstelsel moet dan, ook voor diergroepen met verschillenden graad van zijn organisatie, onder cijfers te brengen zijn en te vergelijken.

Zij nu r de gezochte relatie-exponent (die de betrekkingen van het dier tot de buitenwereld, in actieven zoowel als in passieven zin, aangeeft), zij e (encephalon) het hersengewicht, s (soma) het lichaamsgewicht van het kleinere, E en S het hersengewicht en het lichaamsgewicht van het grootere dier en k (kephalisatie) de voor beiden gelijke cephalisatie-coëfficient, dan heeft men de volgende vergelijkingen:

$$E : e = k S^r : k s^r$$

$$E : e = S^r : s^r$$

$$\left(\frac{S}{s}\right)^r = \frac{E}{e}$$

$$r = \frac{\log E - \log e}{\log S - \log s}$$

$$k = \frac{E}{S^r} = \frac{e}{s^r}$$

Deze vergelijkingen uitwerkend met door Max Weber geleverde en enkele andere gegevens vond ik in 1897 [1]), bij zevenmalige berekening van r voor telkens twee Zoogdieren van verschillende

---

[1]) De verhouding van het gewicht der hersenen tot de grootte van het lichaam bij de Zoogdieren. Verhandelingen der Kon. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Deel 5. No. 10. Amsterdam 1897.

Ook in Franschen en Duitschen tekst: Sur le rapport du poids de l'encéphale avec la grandeur du corps chez les Mammifères. Bulletins de la Société d'Anthropologie de Paris 1897. p. 337—376.

Ueber die Abhängigkeit des Hirngewichtes von der Körpergrösse bei den Säugethieren. Archiv für Anthropologie. Band 25. Heft 1 und 2. Braunschweig 1897, p. 1—28.

orden: Primaten, Herkauwers, Carnivoren, Knaagdieren, steeds onderling slechts tusschen 0.54 en 0.58 wisselende waarden, met een gemiddelde van 0.56 of ongeveer $\frac{5}{9} = 0.55\ldots$

Naar de grootte der alsdan berekende k gerangschikt kan men nu werkelijk de groote verwarring die heerschte bij rangschikking der Zoogdieren naar hun relatieve hersengewichten, op in het algemeen bevredigende wijze zien plaats maken voor eene die zich tamelijk wel bij het natuurlijk stelsel aansluit. Eenige afwijkingen bleven bestaan, de Olifant bijv. krijgt eene plaats tusschen den Mensch en de Anthropoiede Apen, de Knaagdieren wijken onderling zeer sterk af. Daarentegen geeft het verschillend gedrag der Macrochiropteren en der Microchiropteren zeer juist hun verschillenden oorsprong aan.

In 1905 werd dan door LOUIS LAPICQUE met PIERRE GIRARD [1]) de boven aangegeven methode van onderzoek toegepast op Vogels. Door 5 vergelijkingen verkregen zij voor r eene waarde die zoo nabij de door mij bij Zoogdieren gevonden was gelegen, dat hun besluit volkomen gerechtvaardigd was, dat voor Vogels een gelijke relatie-exponent van ongeveer 0.56 geldt. Naar de daarmede berekende waarde van den cephalisatiecoëfficiënt kunnen de Vogels, zij het niet geheel naar het natuurlijk systeem, toch wat de naaste verwanten betreft op natuurlijke wijze gerangschikt worden. De Papegaaien, de Apen onder de Vogels, komen bovenaan in de lijst.

Later konden bij de eerste 5 vergelijkingen (Gaai—Kraai, Gaai—Raaf, Zomertaling—Wilde Eend, Sterntje—Zilvermeeuw) nog eenige andere (Zomertaling—Zwaan, Torenvalk—Arend, Parkiet—Papegaai), waarbij de lichaamsgrootten onderling meer verschillend waren, gevoegd worden; aldus werden nog beter uitkomsten verkregen.

De meest betrouwbare vergelijkingen gaven nu gemiddeld $r = \mathbf{0.558}$.

Dat standvastig terugkeeren van „cette puissance étrange" 0.56, welker beteekenis volgens LAPICQUE volstrekt onbegrijpelijk is [2]), ook bij Vogels, waar toch de anatomische samenstelling der hersenen zoo geheel anders is dan bij Zoogdieren, moet inderdaad bijzonder treffend genoemd worden.

Het was onder deze omstandigheden van veel belang, om ook bij de lagere klassen der Gewervelde Dieren de betrekking tusschen hersenmassa en lichaamsgrootte op te sporen. Dit gaat hier met

[1]) Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Paris 1905, Tome 140, p. 1057—1059.

[2]) Revue du Mois. Avril 1908. Paris p. 445. Bulletins et Mémoires de la Société d' Anthropologie de Paris. Séance du 2 Mai 1907. Paris 1908, p. 261.

grooter moeilijkheden gepaard, want terwijl bij de Vogels het relatief hersengewicht nog van dezelfde grootte-orde is als bij de Zoogdieren, daalt het bij de lagere klassen, absoluut zoowel als relatief, tot de grootte-orde van omstreeks $^1/_{10}$ van die der twee hoogste klassen. De hersenhoeveelheden, waarmede men te doen heeft, zijn dus absoluut klein en men kan alleen die zeldzame gevallen van de over het geheel zeer spaarzame gegevens omtrent deze klassen, waarbij de lichaamsgewichten zeer uiteenloopen, gebruiken. Eenige nauwkeurige gegevens zijn te vinden in Welcker's „Gewichtswerthe der Körperorgane bei dem Menschen und den Thieren", na den dood van den schrijver uitgegeven door A. Brandt [1]). Verder gaf in 1908 L. Lapicque met H. Laugier [2]) eenige betrouwbare gewichtsbepalingen en onlangs deelde G. Waterlot, die zich bij Lapicque de methode had eigen gemaakt, een groot aantal hersen- en lichaamsgewichten van Vertebraten, waaronder ook Reptielen en Amphibiën, in Dahomey bepaald, mede [3]).

Ook gaf reeds in 1855 en 1856 E. Crisp betrouwbare gegevens betreffende een Reptiel en een Visch [4]).

Onder de Reptielen van Waterlot waren een Waraan en een Gekko, beide, evenals de Smaragdhagadis, waarvan Laugier en Lapicque de gewichten mededeelen, behoorend tot de onderorde der Hagedisachtigen. Alle waren volwassen dieren, de Varanus niloticus een middelgroot individu; van den kleinen Gekko (Hemidactylus Brooki) werden 4 individu's gewogen en kon dus een gemiddelde berekend worden. Het lichaamsgewicht van den Waraan is 160 maal dat van den Gekko en bijna 45 maal dat van de Smaragdhagedis. Onder die omstandigheden zijn betrouwbare uitkomsten te verwachten. Een derde goede vergelijking van Reptielen levert de ook in ons land voorkomende Kruisadder (Vipera berus), waarvan Crisp 7 individu's woog, met de bijna 28 maal zwaardere Brilslang (Naja melanoleuca) van Dahomey. In de volgende tabel zijn nog enkele andere Reptielen opgenomen en zijn ook de met $r = 0.56$ berekende waarden van k aangegeven en tevens voor eenige soorten de gem. middellijn van den oogbol [5]).

---

1) Archiv für Anthropologie. Band 28 (Braunschweig 1902), p. 55—61.

2) Comptes rendus. Soc. de Biologie. Paris T. 44. p. 1108.

3) Bulletin du Muséum d'Histoire naturelle. Paris 1912, p. 491.

4) E. Crisp, Proceed. Zool. Soc. London. Part. 23. 1855, p. 188.

5) N⁰. *1*, *2* en *4* zijn ontleend aan Waterlot (l.c.), *3* en *8* aan Lapicque (l.c.). *5* aan Crisp (l.c.), *6*, *7* en *9* aan Welcker—Brandt (l.c.). — Eene Crocodilus mississippiensis van Hrdlicka, geciteerd bij Lapicque (Bull. et Mém. Soc. d'Anthrop. l.c. p. 263) met $s = 11.34$ KG. geeft, als onvolwassen, wel te hooge k (0.0268)?

	S	E	k	Oogbol middel-lijn.m.M.
1. Waraan (Varanus niloticus) (1)	7500. G.	2.440 G.	0.0165	12.5
2. Kleine Gekko (Hemidactylus Brooki) (4)	4.7	0.043	0.0181	4.1
3. Smaragdhagedis (Lacerta viridis) (gem.)	16.8	0.093	0.0191	5.8
4. Brilslang (Naja melanoleuca) (1)	1770.0	0.646	0.0098	7.0
5. Kruisadder (Vipera berus) (7)	64.2	0.105	0.0102	
6. Gewone Hagedis (Lacerta agilis) (2)	12.507	0.076	0.0185	
7. Hazelworm (Anguis fragilis)	16.252	0.039	0.0082	
8. „ „ „	18.9	0.037	0.0071	2.8
9. Grieksche schildpad (Testudo graeca)	993.58	0.360	0.0075	

Men verkrijgt hiermede de volgende waarden voor *r*. Door vergelijking van *1* met *2* : 0.5476, van *1* met *3* : 0.5355, *4* met *5* : 0.5478. Het gemiddelde voor de onderzochte Reptielen is **0.5436**.

Al deze waarden liggen weder zoo dicht bij 0.55 . ., of $^5/_9$, dat er niet aan te twijfelen valt of voor de drie hoogste klassen der vertebraten geldt diezelfde relatie-exponent. Er zij reeds hier op de lage waarde voor *k* zoowel van den Hazelworm (Anguis fragilis) als van de Slangen, in tegenstelling met de Hagedissen, gewezen.

Aangaande de Amphibiën heb ik voor berekening van *r* geen geheel voldoende gegevens kunnen verkrijgen. De reuzen onder deze, zooals de Amerikaansche Brulkikvorsch (Rana mugiens of Catesbyana) en de Oostindische Getijgerde Kikvorsch (Rana tigrina), bereiken nog slechts 5 maal de grootte van hun naaste vergelijkbare verwanten. Voor den Brulkikvorsch heb ik van de 6 grootste individu's bij Donaldson[1]) als gemiddelde waarde van *s* 244.4 G. en van *e* 0.204 G. berekend. Vergelijking van deze met onzen Waterkikvorsch (Rana esculenta), naar de gemiddelden voor *s* en *e* van Lapicque, geeft slechts een relatie-exponent van 0.3843. Daarentegen wordt met de Rana fusca (gem.) van Lapicque vergeleken $r = 0.5501$. Naar het schijnt staat de Brulkikvorsch, althans in organisatie van het zenuwstelsel, nader bij den Europeeschen Landkikvorsch dan bij den Waterkikvorsch. De overeenkomst met den laatste in levenswijs heeft daarop geen invloed. De volgende berekeningen van *k* bij eenige

[1]) Decennial Publications. Chicago. Vol. X. (1902), p. 7 en Journal of Comparative Neurology. Vol. 8 (1898), p. 330.

Amphibiën bewijzen inderdaad, dat hier andere factoren overwegen.

Kostbare gegevens ter berekening van den relatie-exponent bij deze klasse zouden te verkrijgen zijn bij den Japanschen of den Amerikaanschen Reuzensalamander. Eerstgenoemde is zeker meer dan 100 maal zwaarder dan de Gevlekte Landsalamander en overtreft wel 400 maal in gewicht den Kamdragenden Watersalamander. Maar voor zoover mij bekend is bestaan die gegevens niet.

Nemen wij voor de Amphibiën gelijken relatie-exponent aan als voor de drie hoogste Vertebraten-klassen, dan vinden wij de volgende waarden voor *k*.

	S	*E*	*k*
1. Waterkikvorsch (Rana esculenta) (gem.)	44.5 G.	0.106 G.	0.0127
2. Panterkikvorsch (Rana virescens) (5)	73.35	0.153	0.0138
3. Brulkikvorsch (Rana Catesbyana) (6)	244.4	0.204	0.0094
4. Landkikvorsch (Rana fusca) (gem.)	53.0	0.088	0.0095
5. Gewone Pad (Bufo vulgaris) (gem.)	44.5	0.073	0.0087
6. Boeipad (Alytes obstetricans) (gem.)	7.7	0.041	0.0131
7. Boomkikvorsch (Hyla arborea) (gem.)	4.8	0.043	0.0179
8. Gevlekte Landsalamander (Salamandra maculosa) (1)	24.88	0.047	0.0078
9. Watersalamander (Triton cristatus) (2) [1]	7.46	0.019	0.0062

De betrekkelijk hooge waarde van *k* bij de twee eerstgenoemde soorten, evenals bij Alytes obstetricans en vooral ook bij den Boomkikvorsch (Hyla), staat blijkbaar in verband met hooger organisatie van het zenuwstelsel, niet met het milieu waarin de dieren leven. Rana Catesbyana leeft evenals R. esculenta en R. virescens in het water, sluit zich evenwel aan bij R. fusca, den Landkikvorsch. De afwijking van *k* te dien opzichte is in het laatste geval analoog aan die bij de Salamanders, waar de in het water levende Triton staat beneden den Landsalamander. In het algemeen verschilt de waarde van *k* niet veel van die der Reptielen.

Vindt men nu bij de laagste klasse der Vertebraten, de Visschen,

[1] N°. *1*, *4*, *5*, *6* en *7* zijn ontleend aan Lapicque (l.c.); *2* en *3* aan Donaldson (Journal of Comparative Neurology. Vol. 10 (1900), p. 121 [de 5 grootste Rana virescens (♀)], Journal of Comparative Neurology. Vol. 8. (1898), p. 330. Decennial Publications. Chicago. Vol. 10. (1902), p. 7 [de 6 grootste Rana Catesbyana]; 8 en *9* aan Welcker-Brandt (l.c., p. 57 en 58).

voor r gelijke waarde als voor de drie hoogste klassen, dan is het wel zeker dat ook bij de tusschen hen in staande Amphibiën dezelfde betrekking tusschen lichaamsgewicht en hersengewicht bestaat.

Van de volgende gegevens, betreffende Visschen, zijn de meeste ontleend aan WELCKER-BRANDT [1]).

	S	E	k
1. Karper (Cyprinus carpio)	1817.3 G.	1.270 G.	0.0190
2. Kruiskarper (Carassius vulgaris)	5.22	0.470	0.0186
3. Grondeling (2) (Gobio fluviatilis)	42.196	0.159	0.0195
4. Rivierbaars (Perca fluviatilis)	67.27	0.162	0.0153
5. Stekelbaars (2) (Gasterosteus aculeatus)	1.447	0.022	0.0179
6. Snoek (Esox lucius) [2])	12700	4.860	0.0245
7. Zeeaal (Conger vulgaris) [3])	10000	1.050	0.0060
8. Aal (Anguilla Anguilla) [3])	650	0.170	0.0045

Door vergelijking van telkens twee, het nauwst verwante soorten worden voor r de volgende waarden verkregen: *1* met *2*: 0.5633, *1* met *3*: 0.5522, *4* met *5*: 0.5201, *6* met *2*: 0.5949, *7* met *8*: 0.6661.

Met uitzondering van de laatste, waarop ik nog terugkom, liggen ook deze waarden alle nabij 0.55 ... Het gemiddelde van de vier is **0.5576**.

Opvallend zijn, behalve bij de Alen (Muraenidae), de betrekkelijk hooge waarden van k, waarin de meeste Visschen zelfs de onderzochte Reptielen overtreffen. In de lage waarden van k bij de Alen ontmoeten wij een gelijk verschijnsel als bij de Slangen en den slangvormigen Hazelworm, maar de afwijking is hier nog grooter, door een tweede oorzaak.

De aldus verkregen uitkomsten bewijzen wel met zekerheid het bestaan van eene voor alle Gewervelde Dieren geldige wet, die de betrekking aangeeft tusschen hersenmassa en lichaamsgrootte: *Bij in organisatie (systematisch) en in levenswijze gelijkstaande en gelijkvor-*

[1]) L. c., p. 59–61. Aldaar nog 2 rivierbaarsen. De opgaven daarvoor wijken evenwel zoo duidelijk af van wat voor deze soort als normaal mag gelden, dat zij, naar ik meen, voor betrouwbare berekening van r niet te gebruiken zijn. Met de stekelbaarsjes vergeleken geven zij $r = 0.46$ en 0.48.

[2]) L. CRISP in Proceed. Zool. Soc. London. Part. 24. (1856), p. 106.

[3]) L. LAPICQUE, Bull. et Mém. Soc. d'Anthrop., l.c. p. 263.

mige Vertebraten verhouden zich de hersengewichten als de $^{5}/_{9}$ mach der lichaamsgewichten.

Alvorens nu de beteekenis dezer wet op te sporen, zij de vraag beantwoord of ook tusschen groote en kleine individu's van een en dezelfde soort de verschillen in lichaamsgrootte gelijken. invloed uitoefenen op de hoeveelheid der hersenen. Deze verschillen in grootte zijn betrekkelijk veel geringer dan tusschen de soorten onderling en het komt er hier op aan, gemiddelden te nemen van een zoo groot mogelijk getal individu's, ten einde de fouten, die op iedere bijzondere waarneming drukken, zooveel mogelijk tegen elkander te doen opwegen. Voor den Mensch zijn alzoo de beste gegevens te vinden.

De door mij in 1898 hierbij verkregen uitkomst was in volkomen tegenstelling met het bij verschillende zoogdiersoorten gevondene [1]), De relatie-exponent bleek een geheel andere te zijn. Voor den Mensch zijn, om voor de hand liggende redenen, voor de bedoelde berekening geen voldoende gegevens voorhanden, die betrekking hebben op normale lichaamsgewichten, individueel behoorende bij de hersengewichten. Ten einde nu toch beide grootheden te kunnen vergelijken staan er twee indirecte wegen open. Ten eerste kan men, zooals ik deed, het hersengewicht bij levenden *berekenen*. Bij vier groepen, ieder van 10 krachtige, gezonde en niet vette jonge mannen, waarvan was nagegaan, dat zij niet meer groeiden (alle kleine boeren en landarbeiders uit Baden, waarvan OTTO AMMON mij welwillend de gegevens verstrekte), werden naar de zeer betrouwbaar gebleken methode van WELCKER de hersengewichten uit de maten en den vorm van het hoofd berekend. Aldus werd een relatie-exponent van rond 0.25 gevonden, waarschijnlijk juister is de waarde **0.245** (van twee der zes mogelijke combinaties).

Den tweeden weg inslaand berekende ik r uit *direct bepaalde* hersengewichten van Engelschen (Londeners), met gemiddelde lichaamsgewichten van dezelfde maatschappelijke klassen, naar de onovertroffen opgaven van JOHN MARSHALL [2]). Daarbij werd voor r de waarde **0.219** gevonden.

Toen, nog bevangen in de heerschende voorstellingen omtrent de beteekenis der hersenplooiing als eenvoudige aanpassing van ruimte- aan oppervlakteverhoudingen, trachtte ik dat zeer afwijkend gedrag

1) Ueber die Abhängigkeit des Hirngewichtes von der Körpergrösse beim Menschen. Archiv für Anthropologie. 4°. Bd 25. Heft 4. Braunschweig 1898, p. 423—441.

2) On the relations between the weight of the brain and its parts, and the stature and mass of the body. Journal of Anatomy and Physiology. Vol 26. London 1892. p. 445. Aldaar de lichaamsgewichten van levenden naar JOHN BEDDOE (Memoirs. Anthrop. Soc. London. Vol. III. 1870, p. 533).

van verschillend groote individu's van den Mensch, in vergelijking met verschillend groote soorten van zoogdieren, te verklaren door het zoo onvergelijkelijk sterk overwegen van de hersenen boven andere organen en deelen van den schedel. De mindere toeneming van de hersenen met de lichaamsgrootte zou een gevolg kunnen zijn van bijzonder sterke inplooiing der grauwe schors. Die voorstelling heb ik spoedig daarna opgegeven; bij den tegenwoordigen staat onzer kennis, nu wij weten dat de vergrooting der hersenen, bij alle Gewervelde Dieren, in het algemeen, onafhankelijk van vorm en samenstelling, bij in organisatie gelijkstaande soorten, gelijkelijk toeneemt, blijkt zij volkomen onhoudbaar geworden te zijn.

Ik zou dan ook die alleen voor den Mensch bruikbare verklaring terstond verworpen hebben, ware mij bekend geweest, dat, eenige maanden vroeger in 1898, Lapicque, de door mij bij de Zoogdieren gevonden betrekking toepassend op honden van verschillende grootte, naar opgaven ontleend aan eene reeks van Richet, daarbij gelijke uitkomst verkregen had als ik toen bij den Mensch vond. Die uitkomst was overigens door Lapicque slechts medegedeeld geworden, in een verslag van de vergadering van 15 Januari 1898 der Société de Biologie, in nauwelijks een enkele bladzijde druks [1]), te gelijk met de aankondiging van mijn Zoogdieren-verhandeling.

Zijn conclusie luidde: „Tout ce que je veux établir aujourd'hui, c'est que la puissance de P (het lichaamsgewicht), suivant laquelle varie l'encéphale d'espèce à espèce étant 0.55, dans l'espèce chien cette puissance est 0.25, c'est à dire extrèmement différent". Te gelijker tijd met mijne verhandeling van 1898, in het „Archiv für Anthropologie", liet Lapicque met Dhéré dan nog een artikel verschijnen,[2]) waarin de schrijvers even kort de genoemde uitkomst bij den Huishond mededeelen en, op grond van een onderzoek van den vorm en de chemische samenstelling van de hersenen en hun verschillende deelen, de verklaring van den bij die soort gevonden exponent in met de grootte veranderende chemische samenstelling trachten te vinden. Zij stellen zich de vraag of de voor den Hond gevonden wet in het algemeen ook voor andere soorten zal gelden en beantwoorden haar ontkennend. „*A priori*, on doit estimer que non, et nous avons soin de dire que notre étude porte sur un cas particulier" (p. 765).

---

[1]) „Sur la relation du poids de l'encéphale au poids du corps" in „Comptes rendus hebdomadaires des séances de la Société de Biologie". Paris 1898, N⁰. 2 (21 janvier 1898), p. 63.

[2]) „Sur le rapport entre la grandeur du corps et le développement de l'encéphale". In „Archives de Physiologie normale et pathologique", N⁰. 4 Octobre 1898. Paris. p. 763—773.

Resumeerend zeggen zij: „Il y a donc, en passant des petits aux grands chiens, une différence sensible de la composition chimique, et, par suite, l'unité de poids ne représente pas pour les uns et pour les autres des valeurs physiologiques identiques", (p. 773)[1]).

Het is wel duidelijk, dat door LAPICQUE en door mij, onafhankelijk van elkander en onbevangen, bij twee verschillende zoogdiersoorten gelijke uitkomst verkregen is. Verhoogt deze omstandigheid zeer het gewicht dier uitkomst, zoo blijkt tevens, dat wij beiden geen vermoeden hadden een voor alle soorten gelijkelijk geldige wet gevonden te hebben.

LAPICQUE's bij den Huishond voor r gevonden waarde, naar evenredigheid van het later[2]) door hem medegedeelde aantal waarnemingen, voor iedere vergelijking gebruikt, berekenend, vind ik gelijk 0,235. Het onderzoek bij den Mensch, dat mij de genoemde twee waarden voor den relatie-exponent 0,245 en 0,219 had doen vinden, met andere gegevens naar de tweede methode herhalend vond hij hier 0.23 voor den Man en 0.224 voor de Vrouw. Vergelijking der gemiddelden van 7 grootere met 7 kleinere individu's van een Amerikaanschen Eekhoorn (Sciurus carolinensis), welke 14 individu's met eene kleinere Amerikaansche soort (Sciurus hudsonius) (6 individu's) een relatie-exponent 0,56 had opgeleverd, gaf een interindividueelen exponent 0,20. Bij 5 + 5 ♀ mollen van MANOUVRIER vind ik 0,234[3]). Het gemiddelde van deze zeven waarnemingen is **0,228**.

Tal van andere vergelijkingen, evenwel met minder goede gegevens leverden steeds waarden welke zich niet ver om het aldus gevonden gemiddelde bewegen. De bovengenoemde gemiddelde gewichten voor de 6 grootste Brulkikvorschen van DONALDSON (l.c.) vergelijkend met de 6 daarop in grootte volgende van dezelfde soort, vind ik een relatie-exponent van 0,2516. In aanmerking nemend, dat de zeker

1) In de dwaling, dat men in de relatie-exponenten slechts de globale, empirische uitdrukking van een, wegens den samengestelden bouw der hersenen, zeer gecompliceerd verband heeft te zien, is LAPICQUE blijven volharden, terwijl MANOUVRIER terecht inzag, dat het verband berekend was „sans qu'il fût besoin même de se demander ce qu'il représentait anatomiquement". (Bull. et Mém. Soc. d'Anthrop. 1907. l. c. p. 261 en 265).

2) „Le poids encéphalique en fonction du poids corporel entre individus d'une même espèce". Bulletin et Mémoires de la Société d'Anthropologie de Paris. Séance du 6 juin 1907. Paris 1908, p. 315.

3) In MANOUVRIER's opgaven betreffende 2 groepen, ieder van 7,♂ mollen moeten fouten schuilen, daar de zware individu's gemiddeld slechts 1 mg. meer hersenen zouden bezitten dan de lichtere; ook het gemiddelde wijst op die fouten. Deze groepen zijn daarom voor berekening der interindividueele r niet te gebruiken. (Memoires Soc. d'Anthrop. Paris. 1885, p. 297).

nog juistere lijnen van DONALDSON aan r eene waarde 0.2310 geven [1]), kan men deze uitkomst zeer bevredigend noemen. Op nog te bespreken gronden mag men aannemen, dat inderdaad *de relatie-exponent binnen eenzelfde soort van alle klassen der vertebraten* **0,22..** is.

In mijne vroegere mededeeling der uitkomsten bij de Zoogdieren verkregen had ik, ten behoeve eener voorloopige vergelijking met den Mensch, ter berekening van k voor de hand liggende opgaven betreffende s en e ontleend aan de 2[de] uitgaaf (van 1893) van VIERORDT's „Daten und Tabellen". Met den algemeenen relatie-exponent 0,56 berekend, viel dan de waarde van k voor den Man en de Vrouw verschillend uit. Had ik toen van nauwkeuriger gegevens gebruik gemaakt, dan ware, zooals in 1907 door LAPICQUE inderdaad is aangetoond [2]), de cephalisatie voor beide geslachten gelijk gevonden en daarmede van zelf bewezen, dat tusschen den Man en de Vrouw dezelfde relatie-exponent geldt als tusschen in organisatie van het zenuwstelsel gelijkstaande soorten van verschillende lichaamsgrootte.

Ik kan dit nu bevestigen met twee andere rijen van gegevens. De voor mijn berekening van den relatie-exponent bij den Mensch gebruikte vier groepen van middelmatig groote Engelsche mannen, ontleend aan MARSHALL, namelijk stellende naast de vier groepen (van middelmatig groote Engelsche vrouwen van zijne Tabel XVIII p. 498 l.c.), vindt men 63685 en 54432 G. voor de gemiddelde lichaamsgewichten en 1353.7 en 1233.2 G. voor de gemiddelde hersengewichten. De uitkomst is $r = 0,594$.

Voor de gemiddelde hersengewichten van Engelsche en Schotsche mannen en vrouwen, naar 7 verschillende waarnemers, geciteerd in de verbeterde, nieuwe uitgave van VIERORDT's „Daten und Tabellen", [3]) verkrijgt men 1375 en 1235 G. De lichaamsgewichten voor volwassen mannen en vrouwen van dien volksaard; naar ROBERTS, aldaar geciteerd, zijn 63010 en 52170 G. (na aftrek van hetgeen ROBERTS aangeeft voor het gewicht der kleederen). Met deze waarde is r te berekenen op 0,568.

Met de lichaamsgewichten naar ROBERTS en de hersengewichten naar MARSHALL berekend vindt men 0,498. Het gemiddelde dezer drie uitkomsten is **0.553**.

---

[1]) Voor deze vergelijking werden E en e ontleend aan de graphische voorstelling in DONALDSON's publicatie van 1898 (l.c. p. 322).

[2]) Zie noot 2 p. 603. l. c. p. 344.

[3]) Dritte Aufl. Jena 1906, p. 23—24, 75—76.

Ter beproeving van dit sexueel verschil bij diersoorten zijn geen voldoende gegevens voorhanden. Van den Javaanschen Boedeng (Semnopithecus maurus en pyrrhus) geeft KOHLBRUGGE [1]) lichaamsgewichten, betrekking hebbende op 11 vrouwelijke en 7 mannelijke individu's, en hersengewichten van 4 ♀ en 3 ♂ individu's. In deze kostbare opgaven van lichaamsgewichten moeten, jammer genoeg, enkele fouten geslopen zijn. [2]) Evenwel kan men, al naar dat men de vermoedelijke fouten corrigeert of wel die bedoelde lichaamsgewichten weglaat, 0,553 of 0,586 voor den intersexueelen relatie-exponent berekenen.

Intusschen geeft reeds het bij den Mensch behoorlijk vastgestelde, in verband beschouwd met de nog te bespreken rationeele beteekenis van den relatie-exponent 0,55.., ons het recht om aan te nemen, dat voor de Gewervelde Dieren algemeen de wet geldt: *De verschillend groote geslachten van eene soort staan in hun hersenhoeveelheid tot elkander als twee verschillende diersoorten met gelijke organisatie van het zenuwstelsel.*

Ik wil er hier op wijzen, dat deze wet met de uitkomst der jongste onderzoekingen van C. CORRENS en R. GOLDSCHMIDT [3]) over het erven van het geslacht in overeenstemming is.

In verband met de gevonden betrekking tusschen beide geslachten staat het ontbreken der disproportie in de lengtematen van het skelet, welke tusschen groote en kleine individu's van eene soort zoo opvallend is. De beide geslachten gedragen zich hierin als gelijkstaande soorten van zeer verschillende grootte. [4])

De aldus verkregen feitelijke kennis van de betrekkingen tusschen hersenmassa en lichaamsgrootte bij soorten en individuen en bij de twee seksen van eene soort geeft nu tevens zin aan die „puissance étrange" 0.55... en de niet minder onbegrijpelijk schijnende macht 0.22..., door welke die betrekkingen worden bepaald.

Inderdaad meen ik, dat het nu gemakkelijk valt om, aansluitend bij beschouwingen in mijn verhandeling van 1897, omtrent de eigenaardige betrekking van het gezichtszintuig, bij gelijk georganiseerde en gelijkvormige dieren van verschillende lichaamsgrootte, tot die grootte, en tevens vervolgend de toen aangegeven ontleding van den

[1]) Zeitschr. f. Anatomie und Morphologie. Bd. II (1900), p. 51—55.

[2]) Het heeft er geheel den schijn van, dat in drie gevallen abusievelijk ponden voor kilo's geschreven zijn.

[3]) Die Vererbung und Bestimmung des Geschlechtes. Berlin 1913.

[4]) Tusschen soorten met gering grootteverschil (zooals Hylobates syndactylus en H. leuciscus) treedt een disproportie in omgekeerden zin op; waar belangrijk verschil in lichaamsgrootte bestaat, is deze nauwelijks merkbaar.

exponent 0.56 of 0.55 .., zijn rationeel karakter zoowel als dat van den exponent 0.22 aan te toonen. Aldus worden dan de gevonden betrekkingen tot werkelijke biologische wetten gestempeld.

In mijne verhandeling van 1897 had ik er reeds op gewezen, dat de factor, waardoor uitgedrukt wordt de afwijking van de eenvoudige verhouding tusschen hersengewicht en lichaamsoppervlak (de vlaktemaat van het lichaam) is de derdemachtswortel uit de lineaire afmeting van het lichaam.

Men kan namelijk $S^{0.55..}$ aldus ontleden :

$$A. \quad S^{0.66-0.11} = S^{\frac{2}{3}-\frac{1}{9}} = \frac{L^2}{L^{\frac{1}{3}}} \qquad B. \quad S^{0.22+0.33} = S^{\frac{2}{9}+\frac{3}{9}} = L^{\frac{2}{3}} \times L$$

De boven gevonden betrekkingen kunnen wij dan als volgt omschrijven :

I. Bij in organisatie van hun zenuwstelsel en in levenswijs gelijkstaande, gelijkvormige diersoorten van verschillende grootte en ook bij de twee seksen van een en dezelfde soort neemt de hersenmassa toe :

A. als het quotiënt van de vlakteafmeting van het lichaam en den derdemachtswortel uit de lengteafmeting,

B. als het product van de lengteafmeting en het kwadraat van haren derdemachtswortel.

II. Bij ongelijk groote individu's van een en dezelfde soort en van gelijke sekse neemt de hersenmassa toe als het kwadraat van den derdemachtswortel der lichaamslengte.

Wij vinden tusschen de exponenten 0.22... en 0.55... aldus een verband van eenvoudigen aard. Bovendien is de factor $S^{0.22}$ of $L^{\frac{2}{3}}$ in *B.* het kwadraat van den noemer in *A.*

Dat bij verschillende soorten een de hersenmassa bepalende factor gelegen is in de vlakteafmeting van het lichaam, mogelijke maat immers van de zintuigvlakken, zoowel als van de spierkracht, werd uitvoerig in mijne verhandeling van 1897 besproken. Ook is het niet onbegrijpelijk, dat ongelijk groote individu's van een en dezelfde soort zich van ongelijk groote, doch overigens gelijkstaande soorten onderscheiden, doordat alleen in het laatste geval eene vermeerdering der hersenmassa evenredig met de lengteafmeting plaats heeft, als gevolg van segmentalen groei, vermeerdering van sensumotorische eenheden bij segmentaal aangelegde diersoorten.

Uit de onderzoekingen van I. HARVESTY [1]) is gebleken, dat bij den Olifant, die 180000 maal zwaarder is dan de Muis, en bij den Mensch, die 3628 maal zwaarder is dan de Muis, de massa's eener gangliëncel in het ruggemerg zich verhouden als de denkbeeldige lengteafmetingen der genoemde soorten.

Stelt men zich voor, dat aan iederen zenuwvezel een bepaalde centrale celmassa beantwoordt, dan moeten die massa's groeien met het aantal zenuwvezels, bij segmentaal aangelegde dieren inderdaad als de lengteafmeting.

Maar wat beteekent dan die $L^{\frac{1}{3}}$?

Ook de beantwoording dezer vraag werd in de verhandeling van 1897 voorbereid. Zij is te vinden in de zeer bijzondere betrekking tusschen de grootte van het oog en het lichaam bij ongelijk groote dieren. De lengteafmetingen van het lichaam en het oog zijn bij deze niet evenredig aan elkander en ook niet absoluut gelijk, m. a. w. het kleinere dier heeft een naar evenredigheid van zijn lichaam groot oog, maar wordt toch absoluut door dat van het groote dier overtroffen. Wij hebben hier blijkbaar te doen met een dergelijke betrekking als tusschen het hersen- en het lichaamsgewicht en kunnen daarnaar op gelijke wijze onderzoeken, door een relatie-exponent te berekenen.

Het meest geschikt voor dit vergelijkend onderzoek zijn weder zooveel mogelijk van elkander in grootte verschillende soorten, die tevens absoluut groote oogen bezitten. In plaats van de eenvoudige middellijn van den oogbol (die in zijn vorm en in de dikte van de sclera veranderlijk is) vergelijke men de lineaire beeldgrootten. MATTHIESSEN [2]) heeft, meer dan twintig jaar geleden, nauwkeurige metingen der beeldgrootten o.a. bij Walvisschen verricht, welke met andere reeds vroeger door mij besproken werden. Wel geeft hij niet de grootte der dieren zelf aan, maar nemen wij daarvoor de gemiddelde lengten der volwassen soorten, dan kan de fout, voortvloeiende uit die onbekendheid, niet zeer groot worden.

Vergelijken wij dan de grootste der vier onderzochte soorten van Baleinwalvisschen met de kleinste en berekenen naar welken relatie-exponent van de lichaamslengte evenredigheid met de beeldgrootte verkregen wordt [3]).

---

[1]) Journal of Comparative Neurology. Vol. 12 (1902), p. 125—182.

[2]) L. MATTHIESSEN. Die neueren Fortschritte unserer Kentnis von dem optischen Baue des Auges der Wirbelthiere. Festschrift für H. VON HELMHOLTZ 1891, p. 63.

[3]) De Bruinvisch en de Baleinwalvisschen behooren tot phylogenetisch verschillende orden, de Denticeten en de Mysticeten, die in de relatieve grootte van het oog, zoowel als in de cephalisatie (deze in omgekeerde verhouding) onderling sterk afwijken. Zij kunnen daarom hier niet vergeleken worden.

	Verhouding der	
	lineaire beeldgrootten (in m.M.)	lichaamslengten (l) (in M.)
Balaenoptera Sibbaldi en Megaptera boops	$\frac{39.78}{30.23}$	$\frac{30}{15}$

Wij vinden dan dat gemiddeld de lichaamslengte tot de macht 0.3964 moet verheven worden om evenredigheid met de beeldlengten te verkrijgen, d.i. dus *bijna* $\sqrt[3]{l}$ of $\sqrt[9]{S} = S^{0.111}$, nauwkeurig $S^{0.132}$ of $\sqrt[7.6]{S}$.

In de belangrijke verhandeling van August Pütter [1]) „Die Augen der Wassersäugetiere" vind ik zoowel de grootte van het netvliesvlak als de lichaamsgrootte voor volwassen individu's van Hyperoodon rostratus, den Eendenwalvisch, als van Phocaena communis, den Bruinvisch, beiden Denticeten, in den tekst en in figuren opgegeven. De lichaamslengten verhouden zich als 6 : 1, de netvliesmiddellijnen als 2 : 1. Daaruit volgt, dat die middellijnen toenemen als $\left(\frac{S}{s}\right)^{0.133\,..} = \sqrt[7.5]{\frac{S}{s}}$.

In mijne verhandeling van 1897 werd voor de berekening van den relatie-exponent der hersenen ook een leeuw met eene kat vergeleken. De gevonden relatie-exponent was 0.5446. De cephalisatie-coëfficient, met 0.55 . . . berekend, valt daarom voor beide ongelijk uit. Om voor beide k gelijk te krijgen moet de S van den leeuw slechts een weinig geringer genomen worden (naar de verhouding als vermoedelijk bestond tusschen de twee door Matthiessen onderzochte individu's). Dan wordt de verhouding der voor beide soorten gemeten beeldlengten in het oog $\frac{18.95}{11.80}$ nauwkeurig gelijk aan $\sqrt[7.5]{\frac{S}{s}}$.

Gelijke betrekking vindt men tusschen den Zeearend en den Havik.

De algemeene geldigheid van deze betrekking springt vooral in het oog bij de vergelijking van kleine met ontzaglijk groote dieren. De lichaamsvormen kunnen dan zelfs zeer ongelijk zijn, als slechts in den cephalisatie-coëfficient geen groote afwijking bestaat. Tot de dieren bij welke Matthiessen de beeldlengten gemeten heeft behooren ook de Vos, de Kat en het Konijn. Van deze soorten, evenals van

[1]) Zoologische Jahrbücher. Abtheilung für Anatomie und Ontogenie der Thiere. Jena 1903. p. 240, 243, 273 en 280.

Balaenoptera Sibbaldi (waarvan meerdere individu's onderzocht werden), kent men bij benadering de lichaamsgewichten. Men vindt tusschen deze de volgende verhoudingen.

	$\left(\frac{S}{s}\right)^{0.133}$ in K.G.	Verhouding der beeldlengten (in mM.)
Balaenoptera Sibbaldi en Vos	$\left(\frac{100000}{6}\right)^{0.133} = 3.643$	$\frac{39.78}{9.42} = 4.223$
„ „ „ Kat	$\left(\frac{100000}{3}\right)^{0.133} = 3.995$	$\frac{39.78}{11.80} = 3.371$
„ „ „ Konijn	$\left(\frac{100000}{1.5}\right)^{0.133} = 4.381$	$\frac{39.78}{9.19} = 4.329$
Gemiddeld	— 4.006	— 3.974

LAPICQUE heeft, opgewekt door mijn vroegere beschouwingen, de middellijn van den oogbol van een aantal Vertebraten gemeten en voor de Zoogdieren een relatie-exponent eerst van $\frac{1}{8}$, later van $\frac{1}{7}$ aangenomen.[1]) Bij de onderzochte Zoogdieren is de meting van de middellijn van den oogbol ook meestal wel voldoende ter beoordeeling van de grootte van het netvlies. Hij vindt dan, zooals te verwachten en reeds in 1897 door mij uiteengezet was, een bijna algemeen parallel gaan der grootte van het oog met het gewicht der hersenen.

Die verdienstelijke metingen van den oogbol door LAPICQUE leveren dus een welkome bevestiging van de hier ten aanzien van de grootte der netvliesbeelden verkregen uitkomst. Wij mogen aannemen, dat de lineaire beeldgrootten veranderen als $\sqrt[7.5]{S}$ of $S^{0.133\cdot\cdot}$.

Ware de uitkomst $\sqrt[9]{S}$ of $S^{0.111\cdot\cdot} = L^{\frac{1}{3}}$ geweest, dan hadden wij hier denzelfden factor als in de hersencoëfficienten en zou het rationeele karakter daarvan zich terstond aan ons opdringen. Nu kan het evenwel weder geen toeval zijn, dat zelfs bij schijnbaar ongerijmde vergelijkingen (als die van den Reuzenwalvisch met kleine landdieren) steeds diezelfde exponent $^1/_{7.5}$ terugkeert. Welke beteekenis heeft dat?

[1]) La grandeur relative de l'oeil et l'appréciation du poids encéphalique. C. R. de l'Académie des Sciences. Paris, Tome 147, (1908), 2, p. 209. Relation du poids encéphalique à la surface rétinienne dans quelques ordres de Mammifères. Ibid. Tome 151, (1910), 2, p. 1393. Over lagere Vertebraten: L. LAPICQUE et H. LAUGIER in Comptes rendus de la Société de Biologie. Tome 64, (1908), p. 1108.

De beantwoording ook dezer vraag is niet moeilijk, want $9 : 7.5 = 0.66\ldots : 0.55\ldots$ Bedenken wij, dat, naar evenredigheid der toeneming van de hersenen met de grootte van de diersoort, het werkzaam sensitief oppervlak in dezelfde verhouding tot het eenvoudige lichaamsoppervlak moet toenemen, dan wordt het begrijpelijk, dat de receptieve zintuigelementen in de retina bij het grootere dier niet volkomen even dik blijven als bij het kleinere, doch *in dezelfde verhouding* dikker worden en minder dicht geplaatst[1]). Het *aantal* der zenuwelementen in de retina neemt daardoor toch slechts lineair toe als $\sqrt[9]{S}$ of $L^{\frac{1}{3}}$, in de vlaktenitgebreidheid als $\sqrt[9]{S^2} = S^{\frac{2}{9}}$ of $S^{0.22\ldots} = L^{\frac{2}{3}}$.

Ziedaar dan dezelfde factoren als in de formules voor de toeneming der hersenmassa met de lichaamsgrootte, en den relatie-exponent voor het oog met dien voor de hersenen binnen eene soort, zoowel als van soort tot soort, in verband gebracht.

De vraag blijft evenwel nog open waarom de aldus opgevatte beeldlengten toenemen juist als $L^{\frac{1}{3}} = L^{0.33\ldots}$.

Ten einde haar te beantwoorden bedenke men, dat het oog zich van de andere zintuigen onderscheidt door op afstand een voorstelling te geven van de plaats der energiebron, die als prikkel werkt. Het orienteert aldus omtrent de richting waaruit deze laatste komt. Voorwerp en beeld, dat is de plaats der geprikkelde zintuigelementen, beantwoorden aan elkander en de afstand tot de voorwerpen moet juist in de genoemde betrekking tot de lineaire afmeting van het lichaam staan.

In de verhouding $L^{0.33\ldots}$ nemen dan de in de lengteafmeting van het beeld gelegen receptieve zenuweindelementen der retina bij het groote dier toe, *hunne massa* als L, deze voor het beeldvlak als L^2. Maar die massa bepaalt de grootte der energieomzetting welke met de prikkeling van de zintuigelementen gepaard gaat.

De sedert lang bekende innige samenhang van het gezichtszintuig, als exquisiet ruimtezintuig zijn hoofdfunctie vindend in het besturen der bewegingen[2]), blijkt nu in bepaalde maat uit te drukken. Daar bij de bewegingen van dieren met verschillende lichaamsgrootte hun te verplaatsen massa toeneemt in de verhouding van L^3, de

---

1) Vergel. A. PÜTTER, Organologie des Auges. 2te Aufl. Leipzig 1912.

2) Op bijzonder treffende wijze wordt deze samenhang in het licht gesteld door PÜTTER (l.c. p. 35 e. v. en p. 402 e. v.)

spierkracht echter slechts als L^2, is daarvoor L-voudige sensu-motorische prikkeling noodig. En daar alle zintuigen meer of minder, zooals het optisch zintuig absoluut, ruimtezin zijn, moeten hun receptieve eindelementen gezamenlijk in massa toenemen in die verhouding van L, dat is in lineaire afmeting als $L^{\frac{1}{3}}$, in vlakke afmeting als $L^{\frac{2}{3}}$ of $S^{\frac{2}{9}}$. Maar de zenuwvezelen, welker perifere eindigingen in het netvlies, en ook in alle overige zintuigvlakken, met zintuigelementen in verbinding staan, en de correspondeerende centrale celmassa's in de hersenen moeten als $\sqrt[9]{S^2} = S^{\frac{2}{9}} = S^{0.22..}$ toenemen.

De noemer van den coefficient $\frac{L^2}{L^{\frac{1}{3}}}$ is dus te verklaren als eene relatieve verkleining der hersenen van het groote dier, evenredig met de relatieve verkleining zijner beeldgrootten, vermindering van den afstand tot de voorwerpen zijner gevoels- en werkingssfeer en vermindering der bewegingssnelheid naar verhouding der lichaamslengten.

De aldus verkregen inzichten maken nu tal van anders onbegrijpelijke afwijkingen in de grootte van den cephalisatie-coefficient duidelijk.

Voor de Vleermuizen berekende ik in 1897 een (onderlingen) relatie-exponent 0.66 . . . Deze blijkt te gelden zoowel voor de Macro- als voor de Microchiropteren. Een zeer groote insectivore Vleermuis uit Dahomey (Epomophorus gambianus) laat een welkome controleering en bevestiging toe van mijn vroegere uitkomsten. Bij de Vleermuizen is de invloed van het oog zoo goed als geheel uitgesloten. Het tast- en gehoorzintuig bepaalt de grootte der hersenen en de factor $S^{0.11..}$ of $L^{\frac{1}{3}}$ vervalt. Met den eigen relatie-exponent berekend daalt voor beide, phylogenetisch verschillende groepen nog de cephalisatie-coëfficient.

De Knaagdieren wijken in de waarden van hunne cephalisatie onderling sterk af. Dit is niet, zooals Lapicque meent, te verklaren door verschillende grootte van het oog, al speelt deze wel hier en daar een ondergeschikte rol. Het zijn de andere zintuigen vooral, die hier, door de leiding te nemen in het zenuwleven van het dier, de grootte der hersenen bepalen. Naar talrijke gegevens is de cephalisatie van de Vale en de Zwarte Rat en ook van de Huismuis de

helft van die der Hazen (en Konijnen) en slechts een derde van die der Eekhoornsoorten. Bij de Hazen heeft het zintuig van het gehoor, bij de Eekhoorns, de Woestijnspringmuis (Dipus) en de Relmuis (Eliomys) vooral het tactiele zintuig, door zijn hooge specificeering (in de hand), de vergrooting der hersenen bewerkt.

Zoo laag de waarde van k bij de Spitsmuizen daalt, bij de verwante Oostindische Tupaja, die eekhoornachtig leeft, is hare waarde verdriedubbeld.

De Caniden hebben ongeveer tweemaal zoo hooge cephalisatie als de Musteliden, door hun meer ontwikkelde zintuigen van het gehoor en vooral van den reuk. Onder de laatstgenoemde familie zijn de Otters handdieren en overtreffen daardoor zeer aanzienlijk in hun cephalisatie de overige Musteliden, zij bereiken den rang van de Caniden.

De Olifant overtreft driemaal in cephalisatie de groote Herbivoren, stelt zich zelfs ver boven de Anthropoiede Apen. Hij heeft dat te danken aan zijn tromp, die een grijp- en tasthand is geworden met bijzondere „specifieke energiën" en dezelfde combinatie met een chemisch zintuig (hier van den reuk) bezit als de sprieten bij de Mieren.

De Amerikaansche Apen, die hooger gecephaliseerd zijn dan de Apen der Oude Wereld, met uitzondering der Anthropoieden, hebben een derde grijp- of ten minste tasthand gekregen in hun staart.

Aan zijne hand heeft zeker ook de Mensch zijn hoogen rang te danken; zijne cephalisatie is bijna gelijk aan viermaal die der Anthropoiede Apen; hij is boven deze dus nog hooger gestegen dan de Eekhoorn boven de Rat of de Olifant boven de groote Herbivoren.

Zelfs bij de Amphibiën zien wij de cephalisatie van den Boomkikvorsch, die als handen zijn voorpooten gebruikt, belangrijk stijgen.

Onder de Vogels hebben de Uilen hooge cephalisatie, niet zoozeer door hun groote nachtoogen, die slechts vergrooting van de beelden op het netvlies met groote lichtsterkte bewerken, in vergelijking met de Dagroofvogels, zonder vermeerdering van centrale zenuwcelmassa, maar door den uiterst ontwikkelden tastzin in de huid en het zeer fijn gehoor. De tastlichaampjes aan de basis der vederen zijn ongelooflijk talrijk [1]).

De Papegaai heeft de hooge waarde zijner k aan zijn tast- en -grijppoot en -bek te danken.

In al deze gevallen grooter invloed van den factor $S^{0.33}$, door specificeering van het tastzintuig.

Ook de hoewel meestal overdreven voorgestelde (daar men weinig

---

[1]) E. Küster, Morphol. Jahrb. Bd. 34. (1905), p. 126.

volwassen dieren onderzocht) betrekkelijk hooge cephalisatie van de Zeezoogdieren, en van den toch in organisatie van het zenuwstelsel laag staanden Hippopotamus, laat zich nu gereedelijk verklaren.

Naar de beschikbare gegevens meen ik bij benadering den cephalisatie-coëfficient der Robben te kunnen stellen op 0.6, dien der Tandwalvisschen (Denticeten) op 0.7 en der Baleinwalvisschen (Mysticeten) op 0.4. De Robben hebben hun hooge cephalisatie zeker *voor een deel* te danken aan hun specifiek hoog ontwikkeld tactiel zintuig. Maar de Denticeten, wier cephalisatie met die der Anthropoiede Apen gelijkstaat, missen, zoover men weet, een dergelijke hoogere ontwikkeling van het tastzintuig. Zij onderscheiden zich van de planktonetende Baleinwalvisschen door hun levensonderhoud op veelal grooter diepte, tot zelfs waar volslagen duisternis heerscht, te zoeken. In verband daarmede is hun oog kleiner dan dat der Mysticeten, maar zij bezitten een nog meer gespecialiseerd gehoorzintuig dan deze laatste; in het rustige water der diepten kan dit zintuig als een het oog nabij komende ruimtezin functioneeren. Bij alle deze Waterzoogdieren, doch het meest bij de Denticeten is het oor het belangrijkste zintuig [1]). Het is ongetwijfeld het in het water heerschende schemerlicht, dat bij deze Zoogdieren, gelijk bij de Visschen in vergelijking met de Amphibiën en Reptielen, andere zintuigen dan het optische (bij de Visschen ook het olfactorisch zintuig en vooral de „zintuiglijnen") op den voorgrond heeft doen treden. Dit heeft vergrooting van hersenmassa bewerkt, omdat de vlakken der bedoelde, op den voorgrond tredende zintuigen (in tegenstelling met het bepaalde beelden vormend oog) met de grootte (vlakteafmeting) van het dier eenvoudig evenredig (dus met den relatie-exponent 0.66...) toenemen. Aldus kan de hersenmassa zeer veel grooter worden, zonder dat dit een hoogen organisatiegraad beteekent. Met den relatie-exponent 0.66 berekend, wordt k bij de Baleinwalvisschen 0.07, bij de Tandwalvisschen 0.20 en bij de Robben 0.18.

Bij de Slangen en bij den Hazelworm, daarentegen is gelijk bij de Alen, de groote lengte van het lichaam de oorzaak der lage waarde van k, zonder daarom een lager organisatiegraad uit te drukken. Naar evenredigheid van het lichaamsgewicht zijn de niet gespecialiseerde segmentale sensu-motorische eenheden te gelijksoortig voor een vertegenwoordiging in de hersenen, evenredig aan die bij andere Reptielen en Visschen. Het lichaam wordt daardoor voor een groot deel als het ware ballast voor de hersenen. Dit laatste is in

---

1) G. Boenninghaus. Das Ohr des Zahnwales. Zoologische Jahrbücher. Bd. 19 (1904). p. 338—339 — Ook O. Abel, Palaeobiologie. Stuttgart 1912, p. 458.

meer letterlijken zin het geval bij de Schildpadden. Bij die in de lengte uitgegroeide en ook bij de schilddragende Vertebraten is aldus de invloed van den factor $S^{0.33}$ in de analyse B verminderd. Bij de Alen bestaat *bovendien* nog een tweede oorzaak van vermindering der hersenhoeveelheid in hun leven als duisternis-dieren, door het grootendeels wegvallen van den oogfactor $S^{0.22}$ in analyse B en te gelijkertijd van den oogfactor in analyse A (als bij de Vleermuizen). Door de laatste omstandigheid wordt hun $r = 0.66$.

De invloed van het niet segmentaal aangelegde oog *op zich zelf* blijft, uit den aard van den daarvan afhankelijken, aldus voor vergrooting weinig vatbaren factor $S^{0.22}$, in alle gevallen beperkt. Zelfs het Paard, dat absoluut grooter (dag-) oog bezit dan de Olifant, stijgt nog slechts weinig boven het gemiddeld niveau van k bij de Zoogdieren. Daarentegen kan de andere factor $S^{0.33}$, de segmentale factor in analyse B, als het ware onbegrensd groeien met de ontwikkeling van „specifieke zintuigenergiën" in de verschillende segmenten. De tactiele zintuigen hebben daarom steeds de leiding bij de hoogere organisatie van het zenuwstelsel.

25 November 1913.

Natuurkunde. — De Heer Julius biedt eene mededeeling aan van den Heer W. J. H. Moll: *„Een snelle Thermozuil."*

(Mede aangeboden door den Heer Ernst Cohen).

Onder de velerlei hulpmiddelen, die men heeft uitgedacht om de zichtbare en de onzichtbare straling quantitatief te onderzoeken, neemt de thermozuil naar anciënniteit en naar verdienste de eerste plaats in. De bolometer en de radiometer bijv. mogen al voor speciale onderzoekingen en onder zekere omstandigheden meer aangewezen zijn, de thermozuil heeft door de jaren heen haar toepassing blijven vinden, bij de meest subtiele meting zoowel als bij de eenvoudige demonstratieproef.

Juist in den laatsten tijd heeft ze opnieuw de volle belangstelling van een aantal onderzoekers getrokken, en werden telkens weer wijzigingen in den bouw van het instrument aangebracht, om het nog beter dan tevoren aan zijn doel te doen beantwoorden.

Als verreweg de voornaamste eigenschap van de thermozuil is men gewoon haar *gevoeligheid* aan te zien, en de bovenvermelde wijzigingen in haar bouw hadden dan ook alle eenzelfde doel, namelijk die gevoeligheid te vergrooten.

Toch heeft een andere eigenschap niet minder beteekenis, en wel de *snelheid*, waarmede na toelating en na onderschepping der straling de stationnaire temperatuurverdeeling in de zuil, en dus de definitieve waarde van den thermostroom, wordt bereikt. Naar gelang deze snelheid grooter is, zal de thermozuil zich beter leenen voor het onderzoek van allerlei stralingsverschijnselen van korten duur of met snel verloop, en tevens voor die onderzoekingen, welke een reeks achtereenvolgende waarnemingen vereischen, en die met een traag instrument uiterst tijdroovend zijn. Maar bovendien gaat snelheid van de thermozuil uitteraard gepaard met „nulpuntsvastheid", en zullen dus haar aanwijzingen, naarmate ze sneller tot stand komen, zekerder zijn.

De gebruikelijke thermozuil is een tamelijk traag instrument.

In den oorspronkelijken vorm, door MELLONI er aan gegeven, bestaat het uit een aantal metaalstaafjes, die tot een bundel zijn samengevoegd, aan de uiteinden waarvan zich de beide reeksen soldeerplaatsen bevinden. De groote warmtecapaciteit van zulk een systeem veroorzaakt, dat een temperatuurstijging van de bestraalde soldeerplaatsen lang aanhoudt, en temperatuurevenwicht zich dus eerst na geruimen tijd instelt.

De thermozuil van RUBENS is opgebouwd uit dunne metaaldraadjes, die zigzagswijze in eenzelfde vlak zijn uitgespannen. Een voor dat vlak aangebrachte spleet laat de straling slechts toe tot de eene reeks soldeerplaatsen, welke daartoe volgens een rechte lijn zijn gerangschikt. De zooveel geringere warmtecapaciteit van deze zuil komt zoowel haar snelheid als haar gevoeligheid ten goede. Toch is haar snelheid nog betrekkelijk gering; voor een door mij onderzocht exemplaar bereikt de thermostroom eerst na 8 secunden 99 % van zijn definitieve waarde.

De wijzigingen, die in later jaren de thermozuil heeft ondergaan, zijn — enkele speciaal-constructies daargelaten — weinig principieel; ze betroffen slechts het aantal, de afmetingen en het materiaal der metaaldraadjes. Wèl werd meermalen grooter gevoeligheid bereikt, maar steeds ten koste der snelheid.

De snelheid van een thermozuil wordt bepaald door de snelheid, waarmede een temperatuurverschil tusschen de soldeerplaatsen wordt

uitgewisseld, waarbij (behalve hun warmtecapaciteit) hun warmte-uitwisseling onderling door geleiding, en met de omgeving door geleiding, straling en convectie een rol speelt.

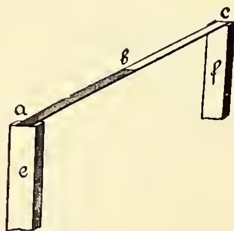
Deze uitwisseling heeft plaats ook gedurende de bestraling, en zal dus op de gevoeligheid van direct nadeeligen invloed zijn.

Wanneer men om de snelheid te vergrooten die uitwisseling bevordert, zal men dus een vermindering van gevoeligheid hebben te verwachten, tenzij men hierin op andere wijze tegemoet komt.

Nu levert voor verschillende toepassingen van de thermozuil (in het bizonder, wanneer ze niet voor spectraalonderzoek, maar voor het meten van totaalstraling dienst doet) de smalheid van het bestraalde oppervlak geen voordeel op. Voor die toepassingen zou een breeder oppervlak, dat een grooter deel van de straling opvangt, meer aangewezen zijn.

In het volgende zal in het kort een thermozuil beschreven worden, die volgens een geheel ander principe, dan tot heden gevolgd werd, is geconstrueerd. Daarbij is aan beide voorwaarden, snelle warmteuitwisseling en breed bestraald oppervlak, voldaan, en is dientengevolge *groote snelheid en groote gevoeligheid* bereikt.

De thermozuil is opgebouwd uit een groot aantal metaalbandjes. Ieder daarvan bestaat voor een deel (*a b*) uit constantaan, en voor een deel (*b c*) uit koper, en is met zijn beide uiteinden gesoldeerd op twee koperen zuiltjes (*e* en *f*).



Dit constantaan-koper bandje kan in zijn geheel aan de straling worden blootgesteld. Daarbij zal, door het groot verschil in warmtecapaciteit der beide soldeerplaatsen *a* en *b*, *b* tot hooger temperatuur verwarmd worden dan *a*.

Voornamelijk tengevolge der goede warmtegeleiding tusschen de soldeerplaatsen, zullen deze na zeer korten tijd in temperatuurevenwicht zijn. Daar constantaan en koper aanmerkelijk in warmtegeleidingsvermogen verschillen, zijn de dikte (en de lengte) van de beide metalen die het bandje vormen verschillend gekozen, en wel in zoodanige verhouding, dat gedurende de bestraling juist in *b* de temperatuur van het bandje het hoogst is.

Zulke elementen laten zich op eenvoudige wijze tot een zuil vereenigen. Zoo bestaat een door mij geconstrueerde OPPERVLAKTE-THERMOZUIL uit 80 elementen, die in drie rijen gerangschikt een cirkel van 2 cm. diameter vrijwel geheel vullen. De totale weerstand bedraagt circa 9 ohm. De gevoeligheid en de snelheid van deze

thermozuil mogen blijken uit de volgende gegevens. De straling van een normaalkaars op 1 meter afstand wekt een thermokracht op van 18 microvolt, de thermostroom bereikt daarbij binnen $1^1/_2$ secunden $99^0/_0$ van zijn definitieve waarde.

De warmtecapaciteit van de zuiltjes *e* en *f* is nog vergroot door deze met tusschenvoeging van een dun blaadje mica tegen een zwaar stuk koper te klemmen; dit stuk koper vult de ruimte tusschen de zuiltjes aan tot even beneden het thermobandje. Wanneer de zuil eenigen tijd aan straling is blootgesteld geweest en daardoor warmte heeft opgenomen, zal wel is waar de temperatuur van deze metaalmassa eenigszins zijn gestegen, maar de beide soldeerplaatsen zullen daarvan in vrijwel gelijke mate invloed ondervinden. De thermozuil vertoont dan ook dientengevolge een buitengewone nulpuntsvastheid.

Natuurlijk kan van dergelijke elementen ook een thermozuil voor spectraal onderzoek worden opgebouwd, maar deze zal, doordat het bestraalde oppervlak zooveel smaller moet worden gekozen, minder gevoelig zijn. Zulk een LINEAIRE THERMOZUIL bestaande uit 30 elementen, heb ik met een Rubensche zuil vergeleken. Hun weerstand is dezelfde (circa 3,5 ohm), en bij gelijk bestraald oppervlak (20 × 1 mm.) vertoont mijn thermozuil een ongeveer $20^0/_0$ geringer gevoeligheid. Tegen dit nadeel weegt echter haar 5 maal grooter snelheid ruimschoots op.

Thermozuilen van deze constructie worden in den handel gebracht door de firma KIPP & ZONEN, J. W. GILTAY, opvolger, te Delft.

Voor de boekerij der Akademie worden de volgende dissertaties aangeboden:

1. door den Heer J. P. KUENEN, namens den Heer S. W. VISSER: „*Physische eigenschappen van het normaal butaan.*"

2. door den Heer HENDRIK DE VRIES, namens den Heer J. F. VAN OSS: „*Over de synthetische meetkunde der systemen van kwadratische varieteiten in de ruimte van 4 afmetingen.*"

3. door den Heer ZWAARDEMAKER, namens den Heer C. SPIJKERBOER: „*Doorlatingsvermogen van geluid.*"

De vergadering wordt gesloten.

(11 December 1913).

ERRATA.

In het Verslag der Vergadering van 27 September 1913: p. 383 r. 5 v. b. i. pl. v. 3.029 leze men 0.029.

In het Verslag der Vergadering van 25 October 1913: p. 491 r. 13 v. o. i. pl. v. Fig. 3 leze men Fig. 2.